

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

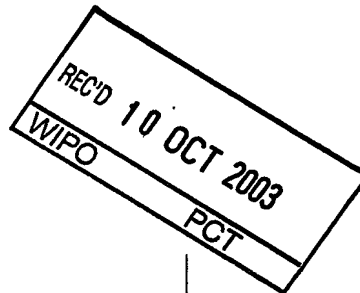
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月 7日
Date of Application:

出願番号 特願2003-129350
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-129350]

出願人 チッソ株式会社
Applicant(s):

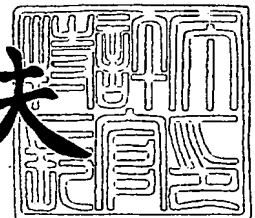


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3072411

【書類名】 特許願
【整理番号】 780047
【提出日】 平成15年 5月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 77/385
C08G 77/06
C08G 77/442

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 山廣 幹夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 及川 尚夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 吉田 一浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 渡辺 健一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 チッソ株式会社 横
浜研究所内

【氏名】 大竹 伸昌

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所

【氏名】 大野 工司

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所

【氏名】 辻井 敬亘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所

【氏名】 福田 猛

【特許出願人】

【識別番号】 000002071

【氏名又は名称】 チッソ株式会社

【代表者】 後藤 舜吉

【電話番号】 03-3534-9826

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012276

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

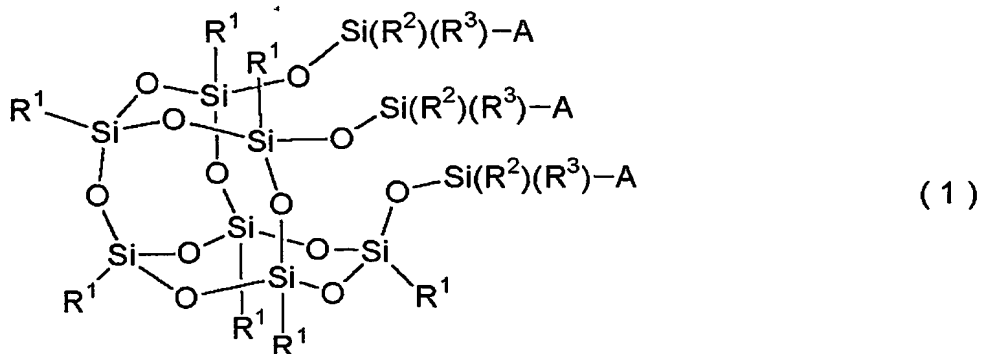
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、 R^1 のそれぞれは水素、炭素数 1～40 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 のそれぞれは、炭素数 1～8 のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である；そして、 A は α -ハロエステル結合を有する基である。

【請求項 2】 式 (1) における R^1 のそれぞれが炭素数 1～30 のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数 1～30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【請求項 3】 式 (1) における R^1 のそれぞれが炭素数 2～20 のアルケニルの群および任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数 1

～20のアルキルの群から独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数2～20のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい；任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1～20のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【請求項4】式(1)における R^1 のそれぞれが任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

【請求項5】式(1)における R^1 のそれぞれがベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【請求項6】式(1)における R^1 のそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、請求項1に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH$

=CH-で置き換えられてよい。

【請求項 7】式 (1) における R^1 のすべてが、炭素数 1～8 のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は 1～8 であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

【請求項 8】式 (1) における R^1 のすべてが、エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基である、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

【請求項 9】式 (1) において、すべての R^1 が非置換のフェニルまたは 3, 3, 3-トリフルオロプロピルであり、 R^2 および R^3 がメチルである、請求項 1 に記載のケイ素化合物。

【請求項 10】請求項 1 に記載の式 (1) における A が式 (2) で示される基である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物。



式 (2) において、 Z^4 は炭素数 2～20 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい； R^7 は水素、炭素数 1～20 のアルキル、炭素数 6～20 のアリール、または炭素数 7～20 のアラルキルである； R^8 は炭素数 1～20 のアルキル、炭素数 6～20 のアリール、または炭素数

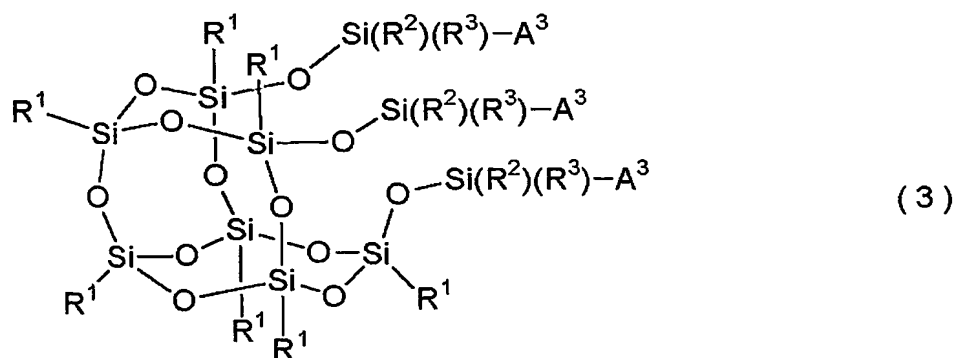
7～20のアラルキルである；そして、 X^1 はハロゲンである。

【請求項11】式(2)における Z^4 が、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられてもよい炭素数2～10のアルキレンである、請求項10に記載のケイ素化合物。

【請求項12】式(2)において、 Z^4 が $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ または $-C_2H_4-O-C_3H_6-$ であり、 R^7 が水素、メチルまたはエチルであり、 R^8 がメチルまたはエチルであり、そして X^1 が臭素である、請求項10に記載のケイ素化合物。

【請求項13】式(2)において、 Z^4 が $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ または $-C_2H_4-O-C_3H_6-$ であり、 R^7 および R^8 がメチルであり、そして X^1 が臭素である、請求項10に記載のケイ素化合物。

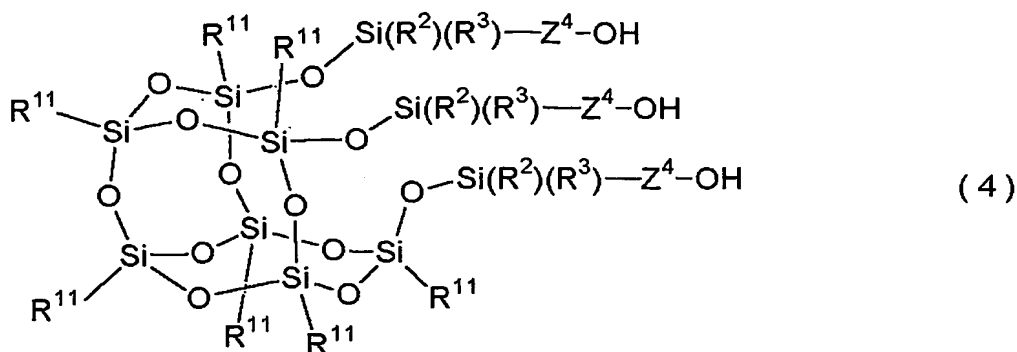
【請求項14】式(3)で示される化合物にハロゲン化アルキル基を有する酸ハロゲン化物を反応させることを特徴とする、請求項1に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。



式(3)において、 R^1 のそれぞれは水素、炭素数1～40のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 のそれぞれは、炭素数1～8のアルキルの群、フェニルおよびシ

クロヘキシルから独立して選択される基である；そして、 A^3 は末端に水酸基を有する有機基である。

【請求項 15】式 (4) で示される化合物に式 (5) で示される化合物を反応させることを特徴とする、式 (6) で示されるケイ素化合物の製造方法。

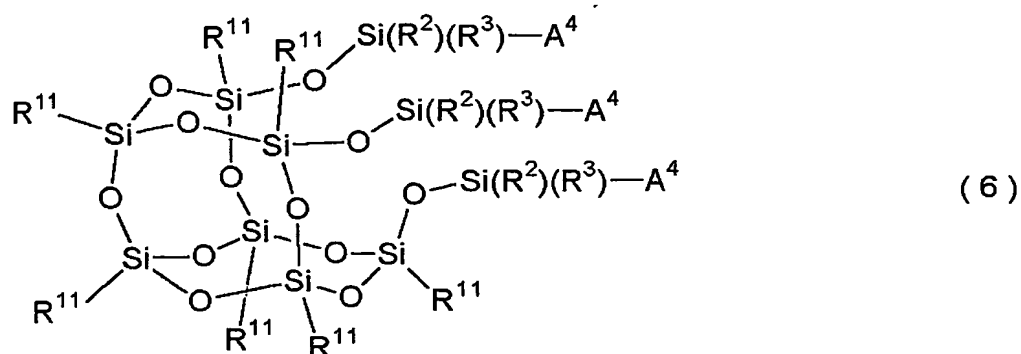


式 (4) において、すべての R^{11} は、炭素数 1～8 のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である；炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 のそれぞれは、炭素数 1～8 のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である；そして、 Z^4 は炭素数 2～20 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおいては、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。



式 (5) において、 X^1 および X^2 は共にハロゲンであり、同一であっても異なる

っていてもよい； R^7 は水素、炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリールまたは炭素数7～20のアラルキルである； R^8 は炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリールまたは炭素数7～20のアラルキルである。



式(6)において、 R^{11} 、 R^2 および R^3 は式(4)におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有し、 A^4 は式(2)で示される基である。



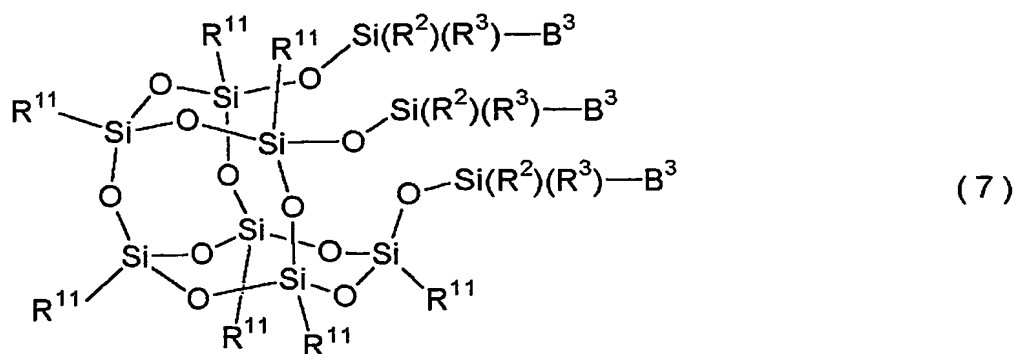
式(2)において、 Z^4 は式(4)における Z^4 と同一の意味を有し、 R^7 、 R^8 および X^1 は式(5)におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有する。

【請求項16】請求項1～9のいずれか1項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

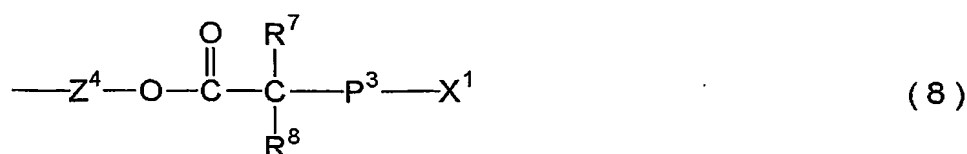
【請求項17】請求項10に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

【請求項18】請求項11～13のいずれか1項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

【請求項 19】式 (7) で示される重合体。



式 (7) において、 R^{11} のすべては炭素数 1～8 のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である；炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 は炭素数 1～8 のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルからそれぞれ独立して選択される基である；そして、 B^3 は式 (8) で示される基である。



式 (8) において、 Z^4 は炭素数 2～20 のアルキレンまたは炭素数 3～8 のアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい； R^7 は水素、炭素数 1～20 のアルキル、炭素数 6～20 のアリール、または炭素数 7～20 のアラルキルである； R^8 は炭素数 1～20 のアルキル、炭素数 6～20 のアリール、または炭素数 7～20 のアラルキルである； X^1 はハロゲンである；そして P^3 は、付加重合性単

量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。

【請求項 20】付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 21】付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 18 に記載の重合体。

【請求項 22】付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 19 に記載の重合体。

【請求項 23】付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 17 に記載の重合体。

【請求項 24】付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 18 に記載の重合体。

【請求項 25】付加重合性単量体が（メタ）アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 19 に記載の重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、付加重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

重合体は、汎用的な構造形成材料としてのみならず、高度な機能や性能を有する高付加価値型材料として様々な分野で利用されるようになってきた。それに伴い、高分子材料を精密な設計のもとに製造することの重要性が増している。シルセスキオキサンを無機成分として含む有機-無機複合材料の分野においても、新しい機能性高分子材料を創成することは極めて重要である。このような材料を得るためには、構造の明確な重合体を合成することが極めて重要である。そうでな

ければ、重合体の分子的な性質や分子集合体としての性質を精密に解析することができないので、高分子材料の機能を目的に合わせて最適化することができない。しかしながら、従来の有機-無機複合材料は、必ずしも構造制御された重合体を有機成分として含んでいなかった。これらの多くはシルセスキオキサンと有機ポリマーとの機械的なブレンドにより得られているので、複合体の分子集合体としての構造を制御することは極めて困難であった。

【0003】

そこで、重合開始剤を用いることによって重合体の構造を制御することが試みられるようになった。非特許文献1には、 α -ハロエステル基がスチレン系単量体およびメタアクリル酸系単量体に対する、リビングラジカル重合の良好な開始剤であることが開示されている。しかしながら、 α -ハロエステル基を有するシルセスキオキサン誘導体は、現在まで知られていなかった。

【非特許文献1】Chem. Rev., 101, 2921-2990 (2001)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、広い範囲の付加重合性単量体に対してリビングラジカル重合開始能を有する新規なケイ素化合物、およびこれを用いて得られる重合体を提供することによって、従来の有機-無機複合材料に関する上記の問題点を解決することである。

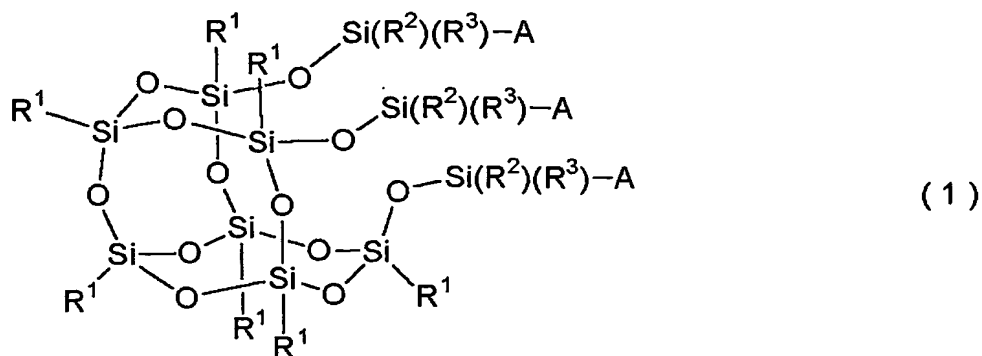
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 α -ハロエステル基を官能基として有する、新規なシルセスキオキサン誘導体を見いだした。そして、この化合物が上記の課題を解決する手段として有効であることを見出した。即ち、本発明は下記の構成を有する。

【0006】

[1] 式(1)で示されるケイ素化合物。



式 (1) において、 R^1 のそれぞれは水素、炭素数 1 ～ 40 のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 のそれぞれは、炭素数 1 ～ 8 のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である；そして、 A は α -ハロエステル結合を有する基である。

【0007】

[2] 式 (1) における R^1 のそれぞれが炭素数 1 ～ 30 のアルキルの群および水素から独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。
ここに、炭素数 1 ～ 30 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。

【0008】

[3] 式 (1) における R^1 のそれぞれが炭素数 2 ～ 20 のアルケニルの群および任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数 1 ～ 20 のアルキルの群から独立して選択される基である、[1] 項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数 2 ～ 20 のアルケニルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えら

れてもよい；任意の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられる炭素数1～20のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよい。

【0009】

[4] 式(1)における R^1 のそれぞれが任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニルの群およびナフチルから独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～10のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい。

【0010】

[5] 式(1)における R^1 のそれぞれがベンゼン環の任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～12のアルキルで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～12であり、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。

【0011】

[6] 式(1)における R^1 のそれぞれが炭素数1～8のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から独立して選択される基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

【0012】

[7] 式(1)における R^1 のすべてが、炭素数1～8のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

ここに、炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおいて、その炭素数は1～8であり、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてよい。

【0013】

[8] 式(1)における R^1 のすべてが、エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される同一の基である、[1]項に記載のケイ素化合物。

【0014】

[9] 式(1)において、すべての R^1 が非置換のフェニルまたは3, 3, 3-トリフルオロプロピルであり、 R^2 および R^3 がメチルである、[1]項に記載のケイ素化合物。

【0015】

[10] [1]項に記載の式(1)におけるAが式(2)で示される基である、[1]～[9]のいずれか1項に記載のケイ素化合物。



式(2)において、 Z^4 は炭素数2～20のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおいては、任意の

—CH₂—は—O—で置き換えられてもよい；R⁷は水素、炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、または炭素数7～20のアラルキルである；R⁸は炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、または炭素数7～20のアラルキルである；そして、X¹はハロゲンである。

【0016】

[11] 式(2)におけるZ⁴が、任意の—CH₂—が—O—で置き換えられてもよい炭素数2～10のアルキレンである、[10]項に記載のケイ素化合物。

【0017】

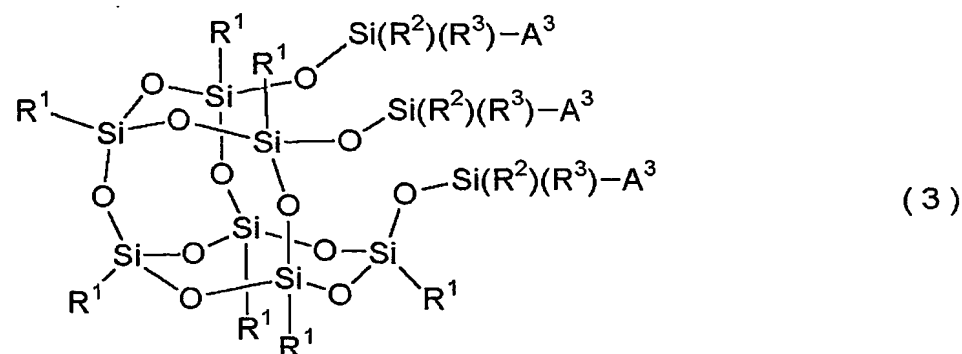
[12] 式(2)において、Z⁴が—C₂H₄—、—C₃H₆—または—C₂H₄—O—C₃H₆—であり、R⁷が水素、メチルまたはエチルであり、R⁸がメチルまたはエチルであり、そしてX¹が臭素である、[10]項に記載のケイ素化合物。

【0018】

[13] 式(2)において、Z⁴が—C₂H₄—、—C₃H₆—または—C₂H₄—O—C₃H₆—であり、R⁷およびR⁸がメチルであり、そしてX¹が臭素である、[10]項に記載のケイ素化合物。

【0019】

[14] 式(3)で示される化合物にハロゲン化アルキル基を有する酸ハロゲン化物を反応させることを特徴とする、[1]項に記載の式(1)で示されるケイ素化合物の製造方法。

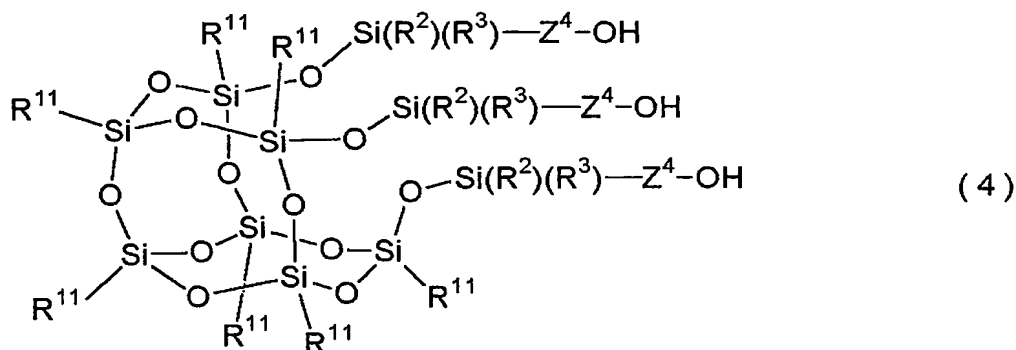


式(3)において、R¹のそれぞれは水素、炭素数1～40のアルキルの群、置

換または非置換のアリールの群および置換または非置換のアリールアルキルの群から独立して選択される基である；このアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；このアリールアルキルにおけるアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 のそれぞれは、炭素数1～8のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である；そして、 A^3 は末端に水酸基を有する有機基である。

【0020】

[15] 式(4)で示される化合物に式(5)で示される化合物を反応させることを特徴とする、式(6)で示されるケイ素化合物の製造方法。

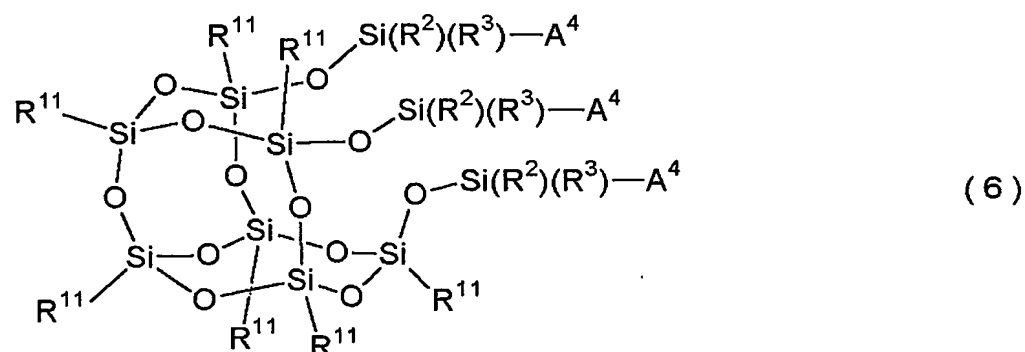


式(4)において、すべての R^{11} は、炭素数1～8のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1～4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である；炭素数1～8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 のそれぞれは、炭素数1～8のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルから独立して選択される基である；そして、 Z^4 は炭素数2～2

0 のアルキレンまたは炭素数 3 ～ 8 のアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおいては、任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよい。



式 (5) において、 X^1 および X^2 は共にハロゲンであり、同一であっても異なってもよい； R^7 は水素、炭素数 1 ～ 20 のアルキル、炭素数 6 ～ 20 のアリールまたは炭素数 7 ～ 20 のアラルキルである； R^8 は炭素数 1 ～ 20 のアルキル、炭素数 6 ～ 20 のアリールまたは炭素数 7 ～ 20 のアラルキルである。



式 (6) において、 R^{11} 、 R^2 および R^3 は式 (4) におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有し、 A^4 は式 (2) で示される基である。



式 (2) において、 Z^4 は式 (4) における Z^4 と同一の意味を有し、 R^7 、 R^8 および X^1 は式 (5) におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有する。

【0021】

[16] [1] ～ [9] のいずれか 1 項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる

重合体。

【0022】

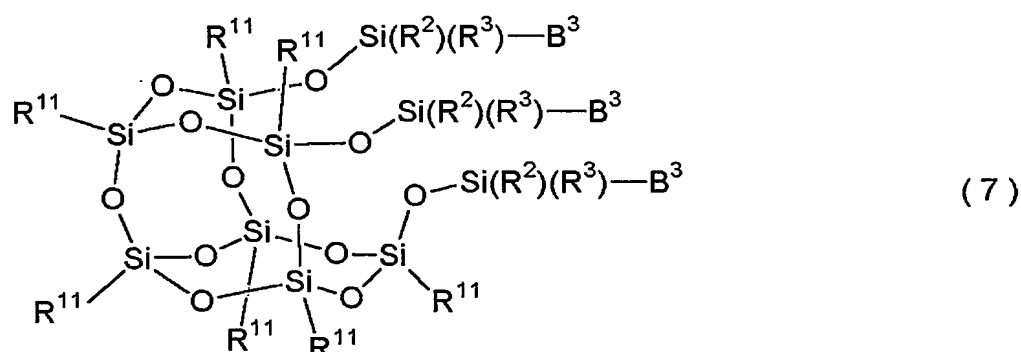
[17] [10] 項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

【0023】

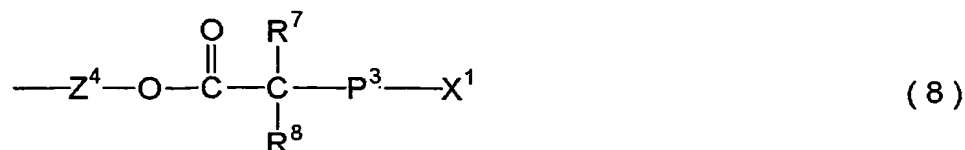
[18] [11] ~ [13] のいずれか1項に記載のケイ素化合物を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として付加重合性単量体を重合することによって得られる重合体。

【0024】

[19] 式(7)で示される重合体。



式(7)において、 R^{11} のすべては炭素数1~8のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である；炭素数1~8のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい；フェニルアルキルのアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい； R^2 および R^3 は炭素数1~8のアルキルの群、フェニルおよびシクロヘキシルからそれぞれ独立して選択される基である；そして、 B^3 は式(8)で示される基である。



式(8)において、Z⁴は炭素数2～20のアルキレンまたは炭素数3～8のアルケニレンであり、これらのアルキレンおよびアルケニレンにおける任意の－CH₂－は－O－で置き換えられてもよい；R⁷は水素、炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、または炭素数7～20のアラルキルである；R⁸は炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、または炭素数7～20のアラルキルである；X¹はハロゲンである；そしてP³は、付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖である。

【0025】

[20] 付加重合性単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[17]項に記載の重合体。

【0026】

[21] 付加重合性単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[18]項に記載の重合体。

【0027】

[22] 付加重合性単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群およびスチレン誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[19]項に記載の重合体。

【0028】

[23] 付加重合性単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[17]項に記載の重合体。

【0029】

[24] 付加重合性単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[18]項に記載の重合体。

【0030】

[25] 付加重合性単量体が(メタ)アクリル酸誘導体の群から選択される少なくとも1つである、[19]項に記載の重合体。

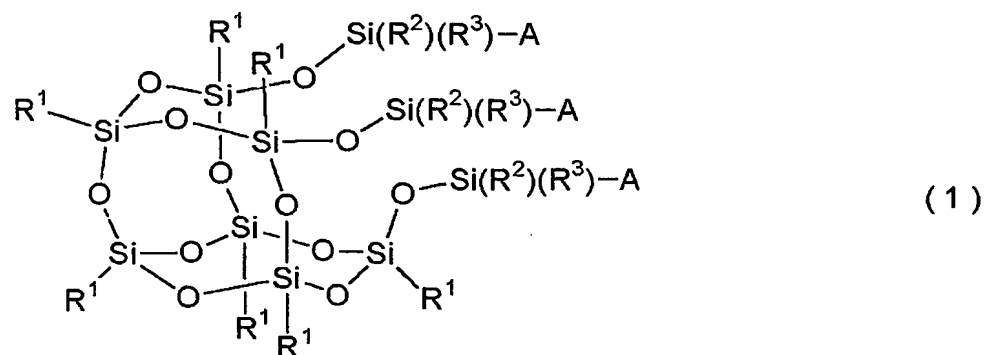
【0031】

【発明の実施の形態】

まず、本発明で用いる用語について説明する。「任意の」は、位置だけでなく個数についても任意に選択できることを示す場合に用いられる。しかしながら、個数が0である場合を含まない。任意の $-\text{CH}_2-$ は $-\text{O}-$ で置き換えられてもよいと定義するときには、ケイ素原子に結合する $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられる場合は含まないし、エステル基に結合する $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられる場合も含まない。そして、連続する複数の $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ で置き換えられる場合は好ましくない。アルキルおよびアルキレンは、いずれも直鎖の基であってよいし、分岐された基であってもよい。例えば、アルキルにおける2つの $-\text{CH}_2-$ が、 $-\text{O}-$ および $-\text{CH}=\text{CH}-$ でそれぞれ置き換えられて得られる基は、アルキルオキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルであり、これらの基におけるアルキル、アルケニレン、アルケニルおよびアルキレンのいずれも、直鎖の基であってよいし、分岐された基であってもよい。シクロアルキルおよびシクロアルケニルは、どちらも架橋環構造の基であってもよいし、そうでなくてもよい。(メタ)アクリル酸誘導体は、アクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体の総称として用いられる。(メタ)アクリレートは、アクリレートおよびメタクリレートの総称として用いられる。(メタ)アクリロイルオキシは、アクリロイルオキシおよびメタアクリロイルオキシの総称として用いられる。

【0032】

本発明のケイ素化合物は式(1)で示される。以下の説明では、式(1)で示される化合物を化合物(1)と表記することがある。他の式で表される化合物についても、同様の簡略化法によって表記することがある。



【0033】

式(1)において、 R^1 は水素、アルキル、置換または非置換のアリールおよび置換または非置換のアリールアルキルからなる群から、それぞれ独立して選択される基である。すべての R^1 が同じ1つの基であることが好ましいが、異なる2つ以上の基で構成されていてもよい。7個の R^1 が異なる基で構成される場合の例は、2つ以上のアルキルで構成される場合、2つ以上のアリールで構成される場合、2つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアリールとで構成される場合、少なくとも1つのアルキルと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも1つのアリールと少なくとも1つのアラルキルとで構成される場合などである。これらの例以外の組み合わせでもよい。少なくとも2つの異なる R^1 を有する化合物(1)は、これを製造する際に2つ以上の原料を用いることにより得ることができる。この原料については後に述べる。

【0034】

R^1 がアルキルであるとき、その炭素数は1～40である。好ましい炭素数は1～30である。より好ましい炭素数は1～8である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。このようなアルキルの好ましい例は、炭素数1～30の非置換のアルキル、炭素数2～30のアルコキシアルキル、炭素数1～8のアルキルにおいて1つの $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基、炭素数2～20のアルケニル、炭素数3～20のアルケニルオキシアルキル、炭素数3～20のアルキルオキシアルケニル、炭素数1～8のアルキルにおいて1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基、ここに挙げたこれらの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は、3～8である。

【0035】

炭素数1～30の非置換のアルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチ

ル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。炭素数1~30のフッ素化アルキルの例は、2-フルオロエチル、2, 2-ジフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、ヘキサフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナデカフルオロヘキシル、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-ドデシル、パーフルオロ-1H, 1H, 2H, 2H-テトラデシルなどである。

【0036】

炭素数2~29のアルコキシアリキルの例は、少なくとも1つの水素がフッ素で置き換えられている例も含めて、3-メトキシプロピル、メトキシエトキシウンデシル、2-フルオロエチルオキシプロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシプロピル、2-フルオロ-1-フルオロメチルエチルオキシプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘプタフルオロイソプロピルオキシプロピル、ヘキサフルオロブチルオキシプロピル、ヘプタフルオロブチルオキシプロピル、オクタフルオロイソブチルオキシプロピル、オクタフルオロペンチルオキシプロピル、2-フルオロエチルオキシブチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシブチル、2-フルオロ-1-フルオロメチルエチルオキシブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシブチル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシブチル、ヘキサフルオロブチルオキシブチル、ヘプタフルオロブチルオキシブチル、オクタフルオロイソブチルオキシブチル、オクタフルオロペンチルオキシブチル、2-フルオロエチルオキシイソブチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシイソブチル、2-フルオロ-1-フルオロメチルエチルオキシイソブチル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシイソブチル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルオキシ

イソブチル、ヘキサフルオロイソプロピルオキシイソブチル、ヘキサフルオロブチルオキシイソブチル、ヘプタフルオロブチルオキシイソブチル、オクタフルオロイソブチルオキシイソブチル、オクタフルオロペンチルオキシイソブチルなどである。

【0037】

炭素数1～8のアルキルにおいて1つの $-CH_2-$ がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロオクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エチルの β 位の $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

【0038】

炭素数2～20のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数3～20のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。炭素数1～8のアルキルにおいて1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた基の例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビスシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

【0039】

式(1)における R^1 が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数1～10のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、および非置換のナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数1～10のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。即ち、 R^1 が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、非置換のフェニル、非置換のナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、炭素数1～10のアルキルにおいて任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた基を置換基として

有するフェニル、これらの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。

【0040】

ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。

【0041】

アルキルオキシフェニルの例は、(4-メトキシ)フェニル、(4-エトキシ)フェニル、(4-プロポキシ)フェニル、(4-ブトキシ)フェニル、(4-ペンチルオキシ)フェニル、(4-ヘプチルオキシ)フェニル、(4-デシルオキシ)フェニル、(4-オクタデシルオキシ)フェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

【0042】

炭素数1~10のアルキルにおいて任意の-CH₂-がフェニレンで置き換えられた基を置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェノキシフェニル、3-(フェニルメチル)フェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1つの-CH₂-がフェニレンで置き換えられ、もう1つの-CH₂-が-CH=CH-で置き換えられた例である。

【0043】

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキ

ル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

【0044】

次に、式(1)における R^1 が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。

【0045】

非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

【0046】

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられても

よい。フェニルの任意の水素がフッ素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

【0047】

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)ブチル、1-(3-クロロフェニル)エチル、1-(4-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)プロピル、2-(2-クロロフェニル)プロピル、1-(4-クロロフェニル)ブチルなどである。

【0048】

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタブロモフェニルメチル、2-(4-ブロモフェニル)エチル、3-(4-ブロモフェニル)プロピル、3-(3-ブロモフェニル)プロピル、4-(4-ブロモフェニル)ブチル、1-(4-

プロモフェニル) エチル、2-(2-プロモフェニル) プロピル、2-(4-プロモフェニル) プロピルなどである。

【0049】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチル、3,5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル) エチル、2-(3-メチルフェニル) エチル、2-(2,5ジメチルフェニル) エチル、2-(4-エチルフェニル) エチル、2-(3-エチルフェニル) エチル、1-(4-メチルフェニル) エチル、1-(3-メチルフェニル) エチル、1-(2-メチルフェニル) エチル、2-(4-メチルフェニル) プロピル、2-(2-メチルフェニル) プロピル、2-(4-エチルフェニル) プロピル、2-(2-エチルフェニル) プロピル、2-(2,3-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2,5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3,5-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2,4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(3,4-ジメチルフェニル) プロピル、2-(2,5-ジメチルフェニル) ブチル、(4-(1-メチルエチル) フェニル) メチル、2-(4-(1,1-ジメチルエチル) フェニル) エチル、2-(4-(1-メチルエチル) フェニル) プロピル、2-(3-(1-メチルエチル) フェニル) プロピルなどである。

【0050】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける水素がフッ素で置き換えられた場合の例は、3-(トリフルオロメチル) フェニルメチル、2-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、2-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1-(3-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、2-(4-

ノナフルオロブチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ノナフルオロブチルフェニル) エチル、2-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、2-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) プロピル、1-メチル-1-(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチルなどである。

【0051】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける $-CH_2-$ が $-CH=CH-$ で置き換えられた場合の例は、2-(4-エテニルフェニル) エチル、1-(4-エテニルフェニル) エチル、1-(2-(2-プロベニル) フェニル) エチルなどである。ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキシフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2-(4-メトキシフェニル) エチル、3-(4-メトキシフェニル) プロピル、3-(2-メトキシフェニル) プロピル、3-(3,4-ジメトキシフェニル) プロピル、11-(4-メトキシフェニル) ウンデシル、1-(4-メトキシフェニル) エチル、2-(3-(メトキシメチル) フェニル) エチル、3-(2-ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル) プロピルなどである。

【0052】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキルにおける $-CH_2-$ の1つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。

【0053】

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられたフェニ

ルアルキルであって、このアルキルにおける $-CH_2-$ の1つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう1つの $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられた場合も含めて例示すると、2-(4-フェノキシフェニル)エチル、2-(4-フェノキシフェニル)プロピル、2-(2-フェノキシフェニル)プロピル、4-ビフェニリルメチル、3-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルエチル、4-ビフェニリルプロピル、2-(2-ビフェニリル)プロピル、2-(4-ビフェニリル)プロピルなどである。

【0054】

ベンゼン環の少なくとも2つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-(2, 5-ジメトキシ-3, 4, 6-トリメチルフェニル)プロピル、3-クロロ-2-メチルフェニルメチル、4-クロロ-2-メチルフェニルメチル、5-クロロ-2-メチルフェニルメチル、6-クロロ-2-メチルフェニルメチル、2-クロロ-4-メチルフェニルメチル、3-クロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、(2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニル)メチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。

【0055】

そして、フェニルアルキルにおけるフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも 1 つを有するフェニルである。

【0056】

アルキレンの $-CH_2-$ が $-O-$ または $-CH=CH-$ で置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、1,3-フェニル-1,2-トリデセニルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2,3-ジフルオロフェニルエテニル、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

【0057】

R^1 の更に好ましい具体例は、エチル、2-フルオロエチル、2,2-ジフルオロエチル、プロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、ヘキサフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ハロゲン化フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1,1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピルおよびフェノキシプロピルである。 R^1 の最も好ましい具体例は、エチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルである。

【0058】

式 (1) における R^2 および R^3 は、独立して炭素数 1～8 のアルキル、フェニルまたはシクロヘキシルである。アルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2-メチルブチル、ヘキシル、2-メチルペンチル、ヘプチル、2-メチルヘキシル、オクチル、2-メチルヘ

プチル、2-エチルヘキシルなどである。そして最も好ましいアルキルはメチルである。

【0059】

式(1)におけるAは α -ハロエステル基を有する基である。 α -ハロエステル基を有する基は、末端基として α -ハロカルボニルオキシを有する基を意味する。この α -ハロカルボニルオキシをラジカル重合の開始基とする重合方法として、原子移動ラジカル重合 (Atom transfer radical polymerization) 法が知られている。この方法で用いられる重合触媒は、周期律表の第8族、9族、10族または11族元素を中心の金属原子とする金属錯体である。この原子移動ラジカル重合において、 α -ハロカルボニルオキシを有する基が優れた重合開始能を有することが知られている。この重合がリビング重合的であることもよく知られている。即ち、化合物(1)は、遷移金属錯体の存在下で優れた重合開始能を示し、しかもリビング重合を継続させる能力を有する。そして化合物(1)は、あらゆるラジカル重合性単量体に対して重合を開始させることが可能であり、特に(メタ)アクリル酸誘導体またはスチレン系誘導体に対して優れたリビング重合性を発現させることが可能である。

【0060】

化合物(1)は、末端基として α -ハロカルボニルオキシを有するので、各種の有機反応を適用して多数の誘導体に導くことが可能である。例えば、リチウム、マグネシウムまたは亜鉛などと化合物(1)とを反応させることにより、有機金属官能基を有するシルセスキオキサン誘導体に導くことができる。具体的には、化合物(1)に亜鉛を反応させて、有機亜鉛官能基を有するシルセスキオキサン誘導体に導いた後、アルデヒドやケトンが付加させることによって、アルコール類に変換させることができる。従って、有機亜鉛官能基を有するシルセスキオキサン誘導体は、いわゆるリフォマッキー反応に用いる中間原料として有用である。

【0061】

化合物(1)における α -ハロカルボニルオキシ基は強い求電子性を有するので、種々の求核試薬を用いてアミノ基、メルカプト基などに変換することが可能

である。さらに、化合物(1)をエナミンで処理してイミン塩とし、このイミン塩を加水分解することによってケトンに変換させることができる。即ち、化合物(1)はストークーエナミン反応に用いる中間原料としても有用である。化合物(1)を脂肪族または芳香族系のグリニヤール試薬と反応させることにより、種々の有機官能基や重合性官能基を有するシルセスキオキサン誘導体とすることも可能である。従って、本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としてだけでなく、種々の有機合成に有用な中間体として利用することができる。

【0062】

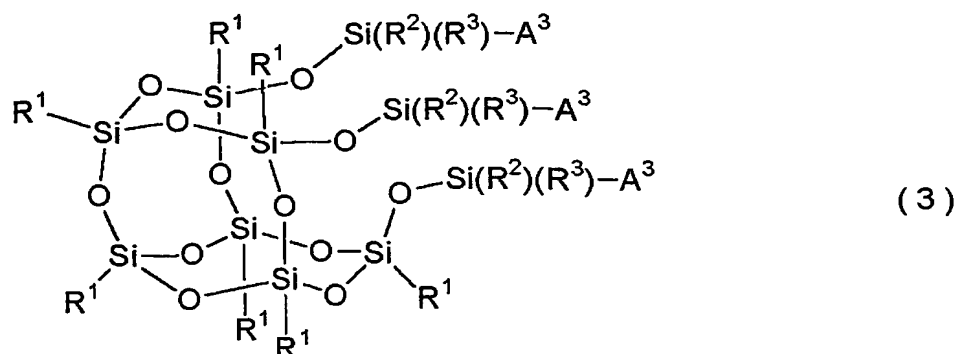
式(1)におけるAの好ましい例は、式(2)で示される基である。



式(2)において、 X^1 はハロゲンである。 R^7 は水素、炭素数1~20のアルキル、炭素数6~20のアリール、または炭素数7~20のアラルキルである。 R^8 は炭素数1~20のアルキル、炭素数6~20のアリール、または炭素数7~20のアラルキルである。そして、 Z^4 は炭素数2~20のアルキレンまたは炭素数3~8のアルケニレンである。これらのアルキレンおよびアルケニレンにおいては、任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が ---O--- で置き換えられてもよい。 Z^4 の好ましい例は、任意の $\text{---CH}_2\text{---}$ が ---O--- で置き換えられてもよい炭素数2~10のアルキレンである。このようなアルキレンの例は、 $\text{---C}_2\text{H}_4\text{---}$ 、 $\text{---C}_3\text{H}_6\text{---}$ 、 $\text{---C}_4\text{H}_8\text{---}$ 、 $\text{---C}_5\text{H}_{10}\text{---}$ 、 $\text{---C}_2\text{H}_4\text{---O---C}_3\text{H}_6\text{---}$ 、 $\text{---C}_3\text{H}_6\text{---O---C}_3\text{H}_6\text{---}$ などである。 Z^4 のより好ましい例は、 $\text{---C}_3\text{H}_6\text{---}$ 、 $\text{---C}_4\text{H}_8\text{---}$ 、 $\text{---C}_5\text{H}_{10}\text{---}$ および $\text{---C}_2\text{H}_4\text{---O---C}_3\text{H}_6\text{---}$ である。ハロゲンの例は、塩素、臭素、およびヨウ素である。原子移動ラジカル重合の開始基としては、塩素および臭素が最も好ましい。

【0063】

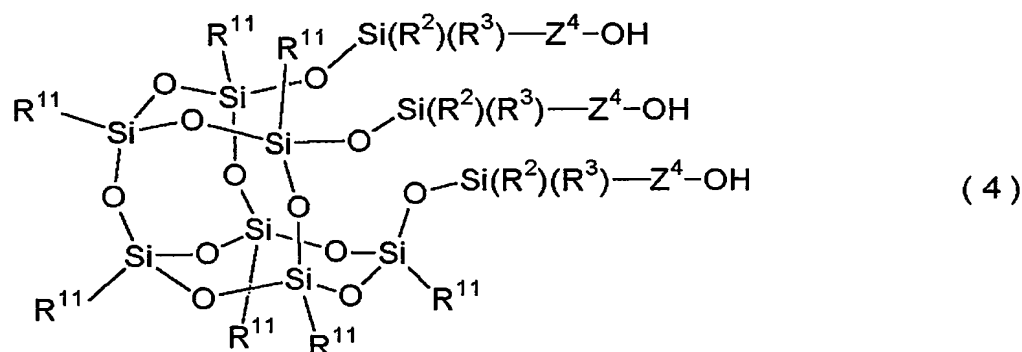
次に、本発明のケイ素化合物の製造方法について説明する。本発明の好ましい原料は、式(3)で示される水酸基を有するケイ素化合物である。



式 (3) における R^1 、 R^2 および R^3 は、式 (1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し、 A^3 は末端に水酸基を有する有機基である。

【0064】

この化合物 (3) を原料とし、 α 位の炭素にハロゲンが結合している酸ハロゲン化合物を反応させることにより、化合物 (1) に誘導することができる。そして、化合物 (3) の好ましい例は、式 (4) で示されるケイ素化合物である。



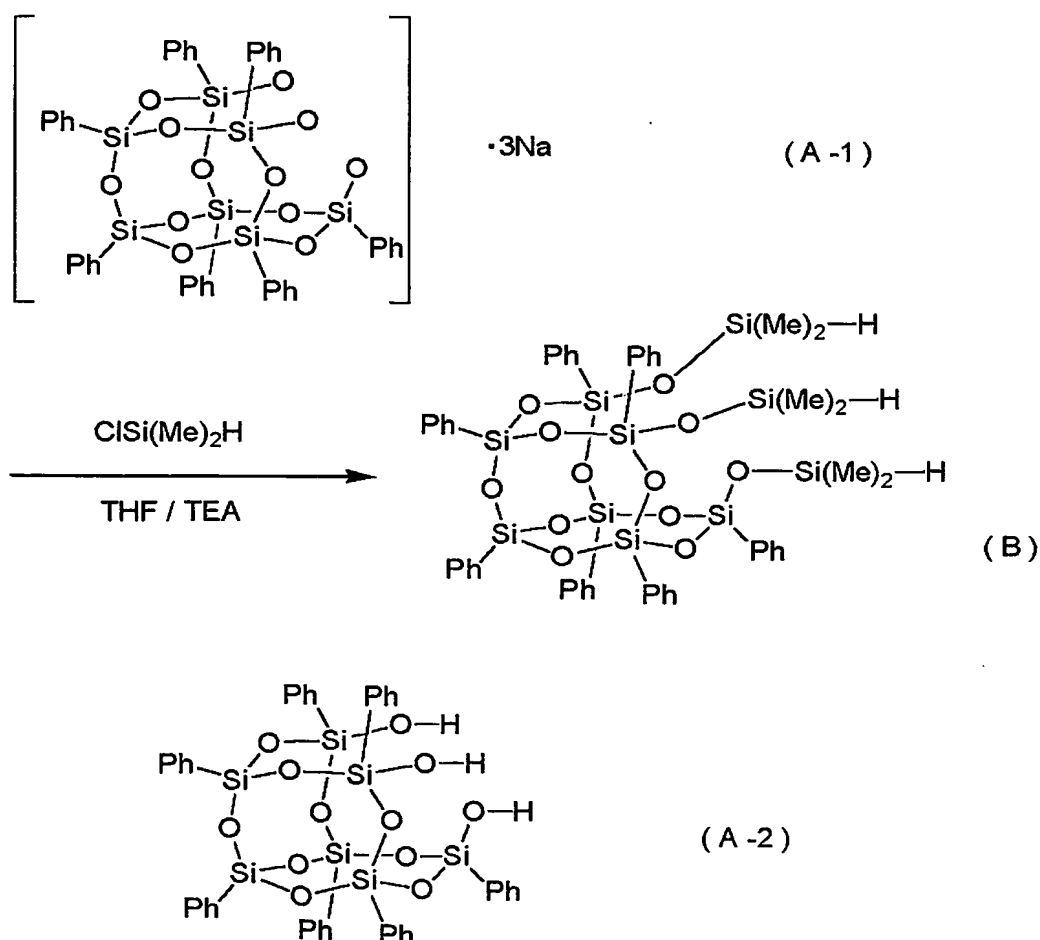
式 (4) における R^{11} のすべては、炭素数 1～8 のアルキルの群、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルの群、非置換のナフチルおよびベンゼン環の任意の水素がフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、エテニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルアルキルの群から選択される同一の基である。この炭素数 1～8 のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。フェニルアルキルのアルキレンにおける任意の $-CH_2-$ は $-O-$ で置き換えられてもよい。 R^2 および R^3 は式 (1) におけるこれらの記号と同一の意味を有し、これら

の好ましい例も同じである。Z⁴は式(2)におけるZ⁴と同一の意味を有し、その好ましい例も同じである。

【0065】

次のスキーム1（またはスキーム2）およびスキーム3に示す合成経路は、化合物(4)を製造する方法の具体例の1つである。以下のスキームにおいて、Pt₂(dvds)₃は白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体であり、Meはメチルであり、Phはフェニルであり、THFはテトラヒドロフランであり、そしてTEAはトリエチルアミンである。

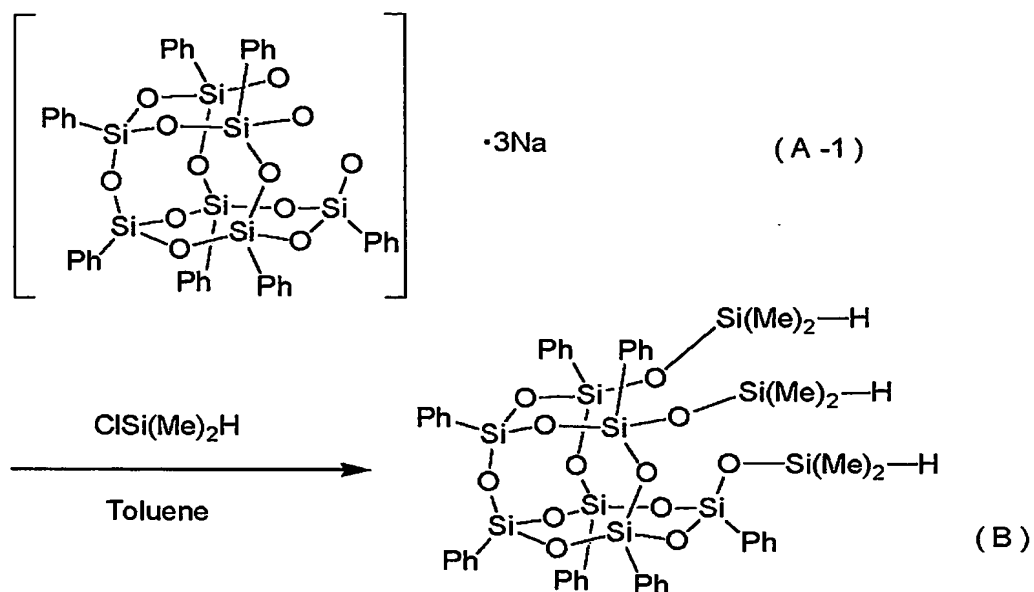
<スキーム1>



即ち、スキーム1では、トリエチルアミンの存在下、テトラヒドロフランを溶剤とし、室温中において化合物(A-1)とジメチルクロロシランとを反応させて化合物(B)とする。

【0066】

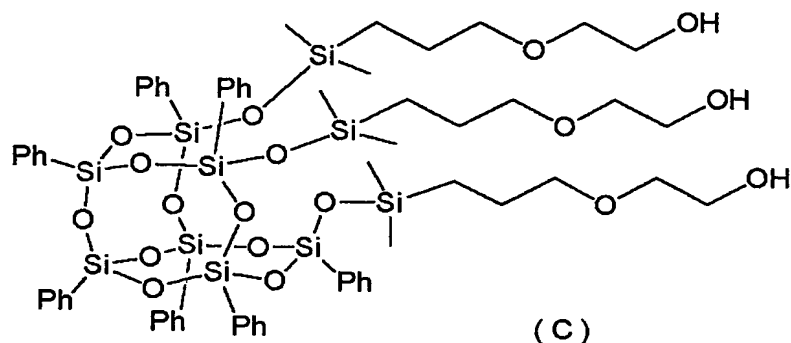
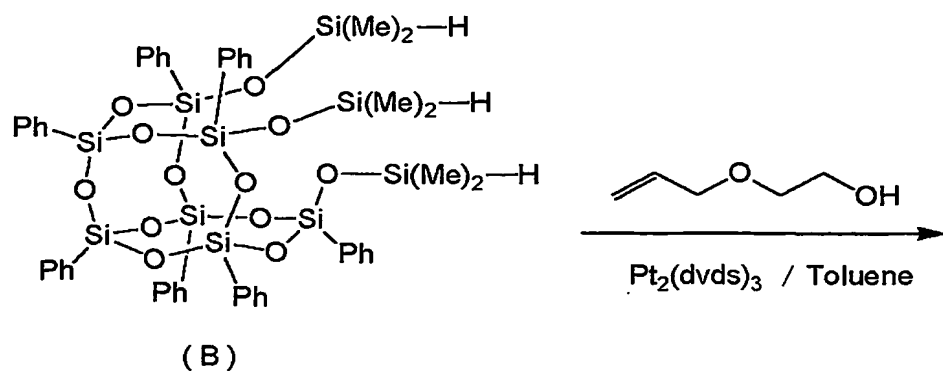
<スキーム2>



スキーム2では、トリエチルアミンの非存在下で、トルエンを溶剤とし、加熱環流下において化合物(A-1)とジメチルクロロシランとを反応させて化合物(B)とする。スキーム1とスキーム2のいずれの方法も採用することができる。

【0067】

<スキーム3>



【0068】

そして、スキーム 3 において、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の存在下、トルエン中で化合物 (B) とアルケニル基含有アルコールとをヒドロシリル化反応させることにより、水酸基を有する化合物 (C) とすることができる。この方法は、特願 2002-268716 明細書に記載されている。スキーム 1 における化合物 (A-1) は、PCT/JP02/04776 の明細書に記載されている。化合物 (A-1) の代わりに化合物 (A-2) を用いてもよい。化合物 (A-2) は、Organometallics, 10, 2526-(1991) に記載されている。なお、これらの合成経路は、化合物 (4) を製造するための例に過ぎず、本発明を限定するものではない。

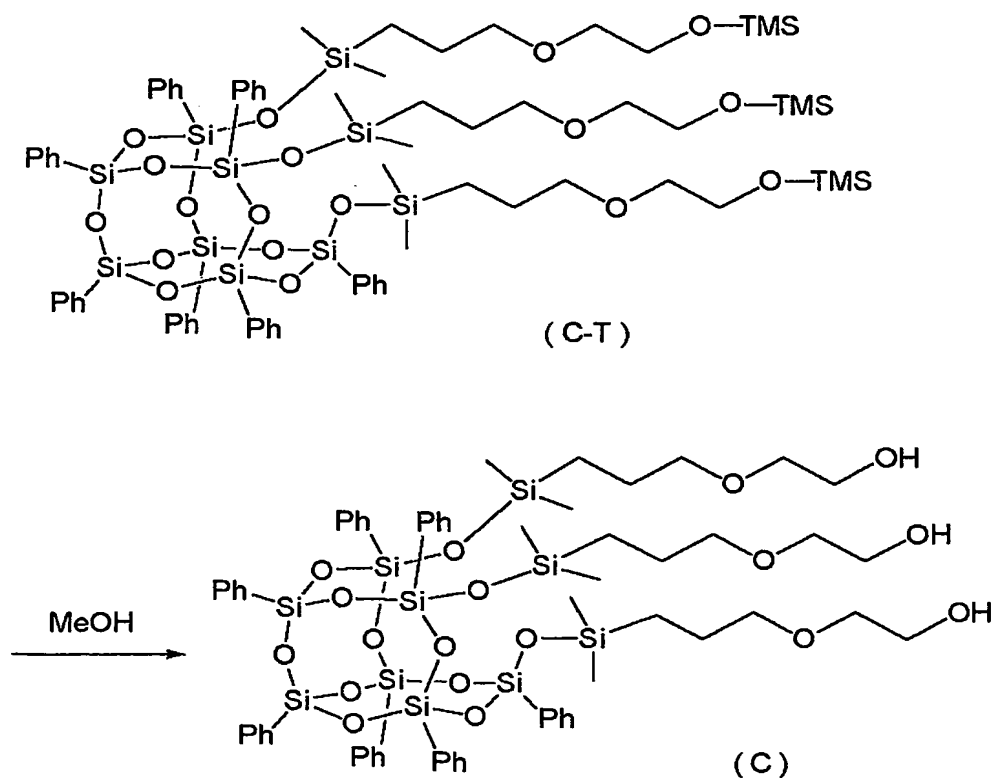
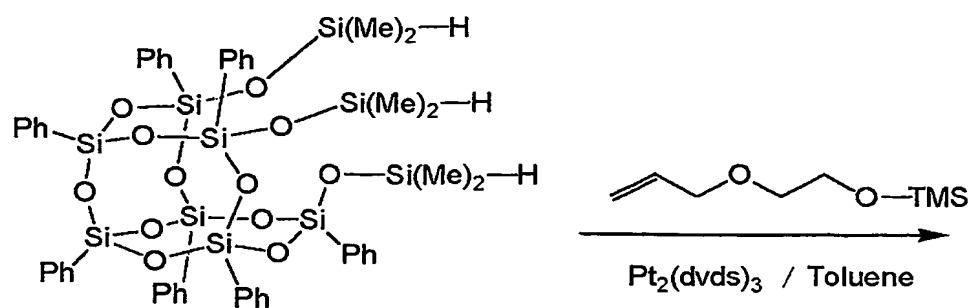
【0069】

さらに化合物 (4) は、下記の方法によって製造することもできる。この方法は、白金—ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の存在下、トルエン中において、化合物 (B) とトリメチルシリル基で保護されたアルケニル基含有アルコールとをヒドロシリル化反応させることにより化合物 (C-T) とし、さらに室温中または僅かに加温 (40℃) した条件下で、大過剰のメタノールを用いたアル

コーリシスによって、水酸基を有する化合物 (C) に誘導することができる。なお、以下のスキームにおいて、TMS はトリメチルシリル基である。

【0070】

<スキーム 4>



【0071】

このようにして得られる化合物 (4) に、化合物 (5) を反応させることによって、本発明の化合物の好ましい例である化合物 (6) を得ることができる。

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{R}^7 \\ \parallel \quad | \\ \text{X}^2 - \text{C} - \text{C} - \text{X}^1 \\ | \\ \text{R}^8 \end{array} \quad (5)$$

式(5)において、 X^2 はハロゲンであり、その好ましい例は塩素、臭素およびヨウ素である。 X^1 、 R^7 および R^8 は、式(2)におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有する。 X^1 と X^2 は同一であっても異なってもよい。

【0 0 7 2】

[illegible]

式(6)における R^1 、 R^2 および R^3 は、式(4)におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有し、 A^4 は、前記の式(2)で示される基である。

【 0 0 7 3 】

化合物（４）は、化合物（５）と容易に反応してエステルとなる。反応に際して副生するハロゲン化水素は、脱水や二重結合部位への付加等の副反応を誘発するので、これを除去するために有機塩基を共存させて反応を行う。有機塩基の例は、ピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミンおよびテトラメチル尿素である。副反応を抑制し、反応を速やかに進行させることができれば、他の有機塩基でもよい。そして、有機塩基の最も好ましい例はトリエチルアミンである。この反応は定量的に進行する求核置換反応であるが、化合物（５）の使用量は化合物（４）に対する当量比で１～１０倍であることが好ましい。化合物（５）の使用量を多くすることで、全ての化合物（４）を反応させることが可能であるし、反応時間を短くすることもできる。

【 0 0 7 4 】

この反応は通常、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性気体雰囲気中で、原

料に対して不活性な乾燥した有機溶剤を用いて行う。有機溶剤の例は、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環式エーテル類、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、四塩化炭素などである。そして、有機溶剤の好ましい例はメチレンクロライドである。反応温度には特に制限はない。しかしながら、この反応は発熱を伴いながら激しく進行するため、通常は低温条件下で行う方がよい。好ましい反応温度は100℃以下であり、最も好ましい反応温度は35℃以下である。実際には、変則的な反応温度調節下で反応させてもよい。例えば、初期においては、ドライアイス-メタノール浴または氷浴を用いて反応系を冷却してから反応させ、その後室温付近まで昇温させて引き続き反応を行う方法である。反応時間には特に制限は無い。通常、1～10時間で目的とするケイ素化合物を得ることができる。

【0075】

以下の説明では、未反応の原料化合物および溶剤を総称して「不純物」と称することがある。未反応の原料化合物や溶剤を除去するために蒸留法を適用すると、長時間高温条件下に保持されることによって、目的とする化合物が分解される恐れがある。従って、化合物(6)の純度を損ねることなく、不純物を効率的に除去するためには、再沈殿操作によって精製することが好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、化合物(6)および不純物をともに溶解する溶剤に、反応液を溶解させる。このときの化合物(6)の好ましい濃度は、大まかに言えば1～15重量%である。次に、化合物(6)は溶解しないけれども不純物は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液に加えて化合物(6)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、化合物(6)および不純物をともに溶解するために用いた溶剤の重量に基づいて20～50倍である。この使用量範囲も大まかな基準であり、前記の化合物(6)の濃度範囲とともに、必ずしもこれらの範囲内でなくてもよい。

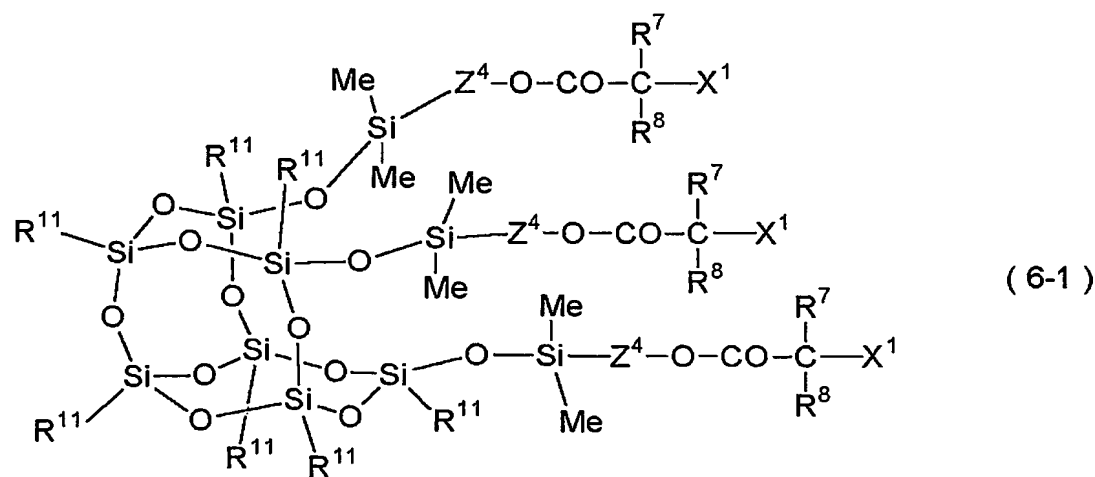
【0076】

化合物(6)を溶解させるための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤は、化合物(6)を溶解させるための溶剤と相溶し、化合物(6)を全く溶解せず、不純物のみを溶解し、沸点も比較的

い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類である。特に好ましい沈殿剤はメタノールである。そして、さらに精製度をあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。

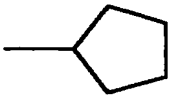
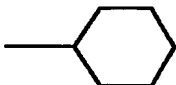
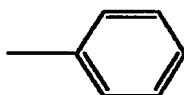
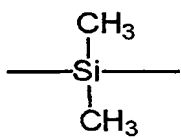
【0077】

次に、化合物(1)の例を、表1で定義される記号を用いて具体的に示す。表2～表9に示される例は、下記の式(6-1)において、 R^{11} がエチル、2-メチルプロピル、2,4,4-トリメチルペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、3,3,3-トリフルオロプロピルまたはフェニルであり、 Z^4 が $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ または $-C_2H_4-O-C_3H_6-$ である場合の例である。これらの例は、本発明のケイ素化合物の好ましい例である。そして、 R^{11} が3,3,3-トリフルオロプロピルまたは非置換のフェニルである化合物が最も好ましい。



【0078】

<表1>

記 号	化 学 式
Me	—CH_3
Et	$\text{—C}_2\text{H}_5$
IBu	$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
IOc	$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
CPe	
CHe	
Ph	
TFPr	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$
DM	
C3	$\text{—C}_3\text{H}_6\text{—}$
C4	$\text{—C}_4\text{H}_8\text{—}$
C5	$\text{—C}_5\text{H}_{10}\text{—}$
C2OC3	$\text{—C}_2\text{H}_4\text{—O—C}_3\text{H}_6\text{—}$
CL	—Cl
BR	—Br

【0079】

<表2>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
1	Et	C3	H	Me	CL	(Et) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
2	IBu	C3	H	Me	CL	(IBu) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
3	IOc	C3	H	Me	CL	(IOc) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
4	CPe	C3	H	Me	CL	(CPe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
5	CHe	C3	H	Me	CL	(CHe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
6	Ph	C3	H	Me	CL	(Ph) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
7	TFPr	C3	H	Me	CL	(TFPr) ₇ (CL-CHMe-OCO-C3-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
8	Et	C4	H	Me	CL	(Et) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
9	IBu	C4	H	Me	CL	(IBu) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
10	IOc	C4	H	Me	CL	(IOc) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
11	CPe	C4	H	Me	CL	(CPe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
12	CHe	C4	H	Me	CL	(CHe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
13	Ph	C4	H	Me	CL	(Ph) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
14	TFPr	C4	H	Me	CL	(TFPr) ₇ (CL-CHMe-OCO-C4-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
15	Et	C5	H	Me	CL	(Et) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
16	IBu	C5	H	Me	CL	(IBu) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
17	IOc	C5	H	Me	CL	(IOc) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
18	CPe	C5	H	Me	CL	(CPe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
19	CHe	C5	H	Me	CL	(CHe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
20	Ph	C5	H	Me	CL	(Ph) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂
21	TFPr	C5	H	Me	CL	(TFPr) ₇ (CL-CHMe-OCO-C5-DM) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0080】

<表 3>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
43	Et	C2OC3	H	Me	CL	(Et) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
44	IBu	C2OC3	H	Me	CL	(IBu) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
45	IOc	C2OC3	H	Me	CL	(IOc) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
46	CPe	C2OC3	H	Me	CL	(CPe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
47	CHe	C2OC3	H	Me	CL	(CHe) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
48	Ph	C2OC3	H	Me	CL	(Ph) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
49	TFPr	C2OC3	H	Me	CL	(TFPr) ₇ (CL-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
50	Et	C3	Me	Me	CL	(Et) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
51	IBu	C3	Me	Me	CL	(IBu) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
52	IOc	C3	Me	Me	CL	(IOc) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
53	CPe	C3	Me	Me	CL	(CPe) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
54	CHe	C3	Me	Me	CL	(CHe) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
55	Ph	C3	Me	Me	CL	(Ph) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
56	TFPr	C3	Me	Me	CL	(TFPr) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
57	Et	C4	Me	Me	CL	(Et) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
58	IBu	C4	Me	Me	CL	(IBu) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
59	IOc	C4	Me	Me	CL	(IOc) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
60	CPe	C4	Me	Me	CL	(CPe) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
61	CHe	C4	Me	Me	CL	(CHe) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
62	Ph	C4	Me	Me	CL	(Ph) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
63	TFPr	C4	Me	Me	CL	(TFPr) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0081】

<表4>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
43	Et	C5	Me	Me	CL	(Et-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
44	IBu	C5	Me	Me	CL	(IBu-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
45	IOc	C5	Me	Me	CL	(IOc-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
46	CPe	C5	Me	Me	CL	(CPe-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
47	CHe	C5	Me	Me	CL	(CHe-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
48	Ph	C5	Me	Me	CL	(Ph-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
49	TFPr	C5	Me	Me	CL	(TFPr-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
50	Et	C2OC3	Me	Me	CL	(Et-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
51	IBu	C2OC3	Me	Me	CL	(IBu-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
52	IOc	C2OC3	Me	Me	CL	(IOc-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
53	CPe	C2OC3	Me	Me	CL	(CPe-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
54	CHe	C2OC3	Me	Me	CL	(CHe-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
55	Ph	C2OC3	Me	Me	CL	(Ph-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
56	TFPr	C2OC3	Me	Me	CL	(TFPr-) ₇ (CL-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
57	Et	C3	Et	Et	CL	(Et-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
58	IBu	C3	Et	Et	CL	(IBu-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
59	IOc	C3	Et	Et	CL	(IOc-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
60	CPe	C3	Et	Et	CL	(CPe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
61	CHe	C3	Et	Et	CL	(CHe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
62	Ph	C3	Et	Et	CL	(Ph-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
63	TFPr	C3	Et	Et	CL	(TFPr-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0082】

<表5>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
64	Et	C4	Et	Et	CL	(Et-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
65	IBu	C4	Et	Et	CL	(IBu-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
66	IOc	C4	Et	Et	CL	(IOc-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
67	CPe	C4	Et	Et	CL	(CPe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
68	CHe	C4	Et	Et	CL	(CHe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
69	Ph	C4	Et	Et	CL	(Ph-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
70	TFPr	C4	Et	Et	CL	(TFPr-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
71	Et	C5	Et	Et	CL	(Et-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
72	IBu	C5	Et	Et	CL	(IBu-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
73	IOc	C5	Et	Et	CL	(IOc-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
74	CPe	C5	Et	Et	CL	(CPe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
75	CHe	C5	Et	Et	CL	(CHe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
76	Ph	C5	Et	Et	CL	(Ph-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
77	TFPr	C5	Et	Et	CL	(TFPr-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
78	Et	C2OC3	Et	Et	CL	(Et-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
79	IBu	C2OC3	Et	Et	CL	(IBu-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
80	IOc	C2OC3	Et	Et	CL	(IOc-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
81	CPe	C2OC3	Et	Et	CL	(CPe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
82	CHe	C2OC3	Et	Et	CL	(CHe-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
83	Ph	C2OC3	Et	Et	CL	(Ph-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
84	TFPr	C2OC3	Et	Et	CL	(TFPr-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0083】

<表 6>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
85	Et	C3	H	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
86	IBu	C3	H	Me	BR	(IBu-) ₇ (BRCL-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
87	IOc	C3	H	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
88	CPe	C3	H	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
89	CHe	C3	H	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
90	Ph	C3	H	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
91	TFPr	C3	H	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
92	Et	C4	H	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
93	IBu	C4	H	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
94	IOc	C4	H	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
95	CPe	C4	H	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
96	CHe	C4	H	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
97	Ph	C4	H	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
98	TFPr	C4	H	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
99	Et	C5	H	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
100	IBu	C5	H	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
101	IOc	C5	H	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
102	CPe	C5	H	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
103	CHe	C5	H	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
104	Ph	C5	H	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
105	TFPr	C5	H	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0084】

<表7>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
106	Et	C2OC3	H	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
107	IBu	C2OC3	H	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
108	IOc	C2OC3	H	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
109	CPe	C2OC3	H	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
110	CHe	C2OC3	H	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
111	Ph	C2OC3	H	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
112	TFPr	C2OC3	H	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CHMe-OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
113	Et	C3	Me	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
114	IBu	C3	Me	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
115	IOc	C3	Me	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
116	CPe	C3	Me	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
117	CHe	C3	Me	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
118	Ph	C3	Me	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
119	TFPr	C3	Me	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
120	Et	C4	Me	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
121	IBu	C4	Me	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
122	IOc	C4	Me	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
123	CPe	C4	Me	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
124	CHe	C4	Me	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
125	Ph	C4	Me	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
126	TFPr	C4	Me	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0085】

<表 8>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
127	Et	C5	Me	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
128	IBu	C5	Me	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
129	IOc	C5	Me	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
130	CPe	C5	Me	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
131	CHe	C5	Me	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
132	Ph	C5	Me	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
133	TFPr	C5	Me	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
134	Et	C2OC3	Me	Me	BR	(Et-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
135	IBu	C2OC3	Me	Me	BR	(IBu-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
136	IOc	C2OC3	Me	Me	BR	(IOc-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
137	CPe	C2OC3	Me	Me	BR	(CPe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
138	CHe	C2OC3	Me	Me	BR	(CHe-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
139	Ph	C2OC3	Me	Me	BR	(Ph-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
140	TFPr	C2OC3	Me	Me	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CMe ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
141	Et	C3	Et	Et	BR	(Et-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
142	IBu	C3	Et	Et	BR	(IBu-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
143	IOc	C3	Et	Et	BR	(IOc-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
144	CPe	C3	Et	Et	BR	(CPe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
145	CHe	C3	Et	Et	BR	(CHe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
146	Ph	C3	Et	Et	BR	(Ph-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
147	TFPr	C3	Et	Et	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

【0086】

<表 9>

No.	R ¹¹	Z ⁴	R ⁷	R ⁸	X ¹	式(6-1)
148	Et	C4	Et	Et	BR	(Et-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
149	IBu	C4	Et	Et	BR	(IBu-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
150	IOc	C4	Et	Et	BR	(IOc-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
151	CPe	C4	Et	Et	BR	(CPe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
152	CHe	C4	Et	Et	BR	(CHe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
153	Ph	C4	Et	Et	BR	(Ph-) ₇ (CL-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
154	TFPr	C4	Et	Et	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C4-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
155	Et	C5	Et	Et	BR	(Et-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
156	IBu	C5	Et	Et	BR	(IBu-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
157	IOc	C5	Et	Et	BR	(IOc-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
158	CPe	C5	Et	Et	BR	(CPe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
159	CHe	C5	Et	Et	BR	(CHe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
160	Ph	C5	Et	Et	BR	(Ph-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
161	TFPr	C5	Et	Et	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C5-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
162	Et	C2OC3	Et	Et	BR	(Et-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
163	IBu	C2OC3	Et	Et	BR	(IBu-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
164	IOc	C2OC3	Et	Et	BR	(IOc-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
165	CPe	C2OC3	Et	Et	BR	(CPe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
166	CHe	C2OC3	Et	Et	BR	(CHe-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
167	Ph	C2OC3	Et	Et	BR	(Ph-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂
168	TFPr	C2OC3	Et	Et	BR	(TFPr-) ₇ (BR-CEt ₂ -OCO-C2OC3-DM-) ₃ Si ₇ O ₁₂

なお、化合物(1)は、表2～表9に記載された例によって制限されない。

【0087】

次に、化合物(1)を重合開始剤として用いることができる付加重合性単量体について説明する。この付加重合性単量体は、付加重合性の二重結合を少なくとも1つ有する単量体である。付加重合性の二重結合を1つ有する単官能の単量体の例の1つは、(メタ)アクリル酸誘導体である。この具体例は(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ペンチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ヘプチル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、トルイル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキシタン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリレート2-アミノエチル、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、1-(メタ)アクリロキシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロキシ)エトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ[9. 5. 1. 13, 9. 15. 15. 17, 13]オクタシロキサ-1-イル)プロピル(メタ)アクリレート、3-(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチル-ペンタシクロ[9. 5. 1. 13, 9. 15. 15. 17, 13]オクタシロキサ-

1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イル) プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、3- [(3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサ-1-イルオキシ) ジメチルシリル] プロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、トリフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-トリフルオロメチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロメチル (メタ) アクリレート、ジパーフルオロメチルメチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル (メタ) アクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、2-パー

【0088】

出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 1 1

17, 13] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- (3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イル) エチルスチレン、3- ((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタエチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソブチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタイソオクチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタシクロペンチルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレン、3- ((3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-ヘプタフェニルペンタシクロ [9. 5. 1. 13, 9. 15, 15. 17, 13] オクタシロキサンの1-イルオキシ) ジメチルシリル) エチルスチレンなどである。

【0089】

その他の単官能性単量体の例は、フッ素含有ビニル単量体 (パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなど)、ケイ素含有ビニル系単量体 (ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど)、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、マレイミド系単量体 (マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなど)、ニトリル基含有単量体 (アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど)、アミド基含有単量体 (アクリルアミド、メタクリルアミドなど)、ビニルエステル系単量体 (酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなど)、オレフィン類 (エチレン、プ

ロピレンなど)、共役ジエン系単量体(ブタジエン、イソプレンなど)、ハロゲン化ビニル(塩化ビニルなど)、ハロゲン化ビニリデン(塩化ビニリデンなど)、ハロゲン化アリル(塩化アリルなど)、アリルアルコール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、メチルビニルケトン、ビニルイソシアナートなどである。さらに、重合性二重結合を1分子中に1つ有し、主鎖がスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、シロキサンなどから誘導されたマクロ単量体も挙げられる。

【0090】

付加重合性二重結合を2つ有する多官能単量体の例は、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]ビスフェノールA、ビス[(メタ)アクリロイルオキシエトキシ]テトラブromoビスフェノールA、ビス[(メタ)アクロキシポリエトキシ]ビスフェノールA、1,3-ビス(ヒドロキシエチル)5,5-ジメチルヒダントイン、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコール誘導体のジ(メタ)アクリレート、ビス[(メタ)アクリロイルオキシプロピル]テトラメチルジシロキサン等のジ(メタ)アクリレート系単量体、ジビニルベンゼンなどである。さらに、分子中に重合性二重結合を2つ有し、主鎖がスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、シロキサンなどから誘導されたマクロ単量体もあげられる。

【0091】

付加重合性二重結合を3つ以上有する多官能単量体の例は、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ

スリトール モノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチルイソシアネート） トリ（メタ）アクリレート、トリス（ジエチレングリコール） トリメレート トリ（メタ）アクリレート、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタエチルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソブチルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタイソオクチルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタシクロペンチルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、3, 7, 14-トリス [(((メタ) アクリロイルオキシプロピル) ジメチルシロキシ)] -1, 3, 5, 7, 9, 11, 14-ヘプタフェニルトリシクロ [7. 3. 3. 15, 11] ヘプタシロキサン、オクタキス（3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジメチルシロキシ） オクタシルセスキオキサン、オクタキス（3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル） オクタシルセスキオキサンなどである。更に、分子中に重合性二重結合を2個以上を有し、主鎖がスチレン、（メタ）アクリル酸エステル、シロキサンなどから誘導されたマクロ単量体も挙げられる。

【0092】

上記の単量体は単独で用いてもよいし、複数を共重合させてもよい。共重合させる際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でもよい。そして、本発明で用いる好ましい単量体は、（メタ）アクリル酸誘導体およびスチレン誘導体である。より好ましい単量体は（メタ）アクリル酸誘導体である。複数の（メタ）アクリル酸誘導体を共重合させてもよいし、複数のスチレン誘導体を共重合させてもよい。少なくとも1つの（メタ）アクリル酸誘導体と少なくとも1つのスチレン誘導体を共重合させてもよい。

【0093】

次に、化合物(1)を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として、付加重合性単量体を原子移動ラジカル重合させる方法について説明する。本発明における原子移動ラジカル重合は、リビングラジカル重合法の一つであり、有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルフォニル化合物を開始剤として付加重合性単量体をラジカル重合する方法である。この方法は、J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 5614、Macromolecules, 1995, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866などに開示されている。

【0094】

重合触媒として用いられる遷移金属錯体の好ましい例は、周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましい触媒は、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケル錯体である。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物の例は、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などである。銅化合物を用いる場合には、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジルもしくはその誘導体、1, 10-フェナントロリンもしくはその誘導体、ピリジルメタンイミン(N-(n-プロピル)-2-ピリジルメタンイミンなど)、ポリアミン(テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミンなど)、またはL-(-)-スパルテイン等の多環式アルカロイドが配位子として添加される。2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合には、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)なども、触媒として好適である。

【0095】

重合反応には溶剤を用いてもよい。用いられる溶剤の例は、炭化水素系溶剤(

ベンゼン、トルエンなど)、エーテル系溶剤(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼンなど)、ハロゲン化炭化水素系溶剤(塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼンなど)、ケトン系溶剤(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、アルコール系溶剤(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなど)、ニトリル系溶剤(アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど)、エステル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、カーボネート系溶剤(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、アミド系溶剤(*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド)、ハイドロクロロフルオロカーボン系溶剤(HCFC-141b、HCFC-225)、ハイドロフルオロカーボン系溶剤(HFCs)、パーフルオロカーボン系溶剤(パーフルオロペンタン、パーフルオロヘキサン)、脂環式ハイドロフルオロカーボン系溶剤(フルオロシクロペンタン、フルオロシクロブタン)、酸素含有フッ素系溶剤(フルオロエーテル、フルオロポリエーテル、フルオロケトン、フルオロアルコール)、水などである。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。なお、用いることができる溶剤はこれらの例に制限されない。

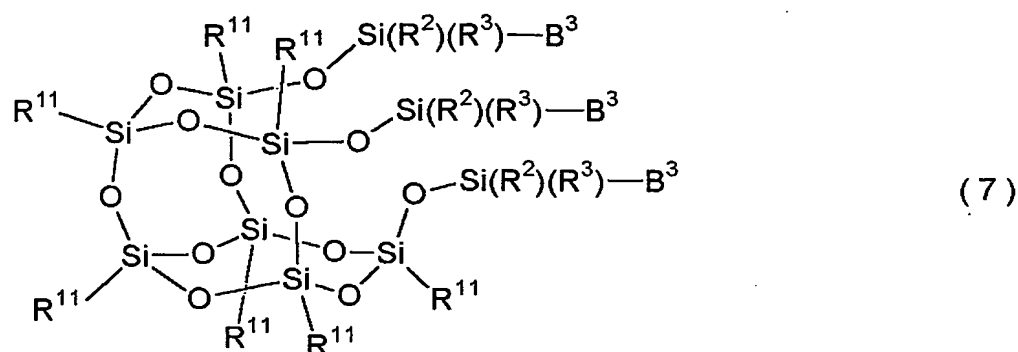
【0096】

原子移動ラジカル重合は、付加重合性単量体の種類、溶剤の種類に応じて、減圧、常圧または加圧下で行うことができる。併用される有機金属錯体、または生成ラジカルは、酸素と接触すると失活する恐れがある。そのような場合には重合速度が低下したり、良好なリビング重合体を得られなかったりするため、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが肝要である。この反応では、あらかじめ、減圧下で重合系内の溶存酸素を除去する必要がある。そして、溶存酸素の除去工程の後、そのまま減圧下において重合工程へ移行することも可能である。原子移動ラジカル重合には慣用の方法を採用することができ、重合方法によって特に制限されない。例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、または塊状-懸濁重合法などを採用することができる。そして、重

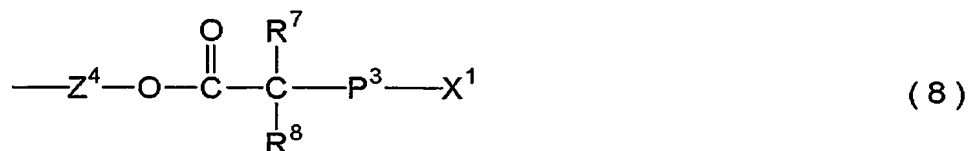
合温度は0～200℃の範囲であり、好ましい重合温度は、室温～150℃の範囲である。

【 0 0 9 7 】

上記の方法により、例えば化合物（６）を開始剤として得られる重合体は、式（７）で示すことができる。以下の説明では、式（７）で示される重合体を重合体（７）で表記する。



式(7)において、 B^3 は式(8)で示される基であり、その他の記号は式(6)におけるそれぞれの記号と同一の意味を有する。



式（８）において、 P^3 は付加重合性単量体の重合によって得られる構成単位の連鎖であり、この他の記号は式（２）におけるこれらの記号とそれぞれ同一の意味を有する。

【0098】

用いる付加重合性単量体の種類を適当に選ぶことによって、重合体（7）の構造を制御することが可能である。例えば、単量体の単独重合を行えば、ホモポリマーが結合したシルセスキオキサンが得られる。複数の単量体を同時に添加して重合するとランダム共重合体が結合したシルセスキオキサンが得られる。単量体を逐次的に添加する方法、例えば、最初の単量体の重合が完結した後に、2番目の単量体を添加して重合を完結させる方法を採用すれば、ブロック共重合体が結

合したシルセスキオキサンを得ることができる。この段階的な重合を複数の単量体を用いて繰り返し行うことで、マルチブロック共重合体が結合したシルセスキオキサンを得ることが可能である。そして、必要に応じて多官能単量体を共存させることで、三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。

【0099】

通常の付加重合性単量体を重合させる時に、重合性官能基を有すると同時に開始剤としての機能をも有する化合物、例えば2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ブロモプロパノイルオキシ)スチレン、2-(2-ブロモイソブチリルオキシ)スチレンなどを併用することにより、高分岐型ポリマーが結合したシルセスキオキサンを得ることができる。また、トリアルコキシシラン、ポリジメチルシロキサン、シルセスキオキサンなどであって、(メタ)アクリル基やスチリル基などの重合性官能基を有する化合物を併用することにより、重合体の構造中にケイ素原子を含む構成単位を導入することができる。原子移動ラジカル重合に関与しない開始基を有する付加重合性単量体、例えば1-(2-(4-エテニルフェニルメトキシ)-1-フェニルエトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイルオキシ-2-フェニル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ)エタン、(1-(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエチル)フェニルエトキシ)ピペリジン、ビニルフェニルメチルジチオカルバメートなどを共重合させた後、得られた重合体を開始剤として、さらに他の重合様式(例えばニトロキシル重合や光イニファタ重合)で付加重合性単量体を重合させて、グラフト共重合体を形成させることもできる。

【0100】

オキセタニル基を有する単量体、例えば3-エチル-3-(メタ)アクリロイルオキシメチルオキセタンなどと共重合させた後、熱潜在性または光潜在性カチオン重合開始剤として芳香族スルフォニウム塩または芳香族アイオドニウム塩を得られた重合体に添加すれば、カチオン重合により三次元網目構造を有する架橋重合体とすることもできる。芳香族スルフォニウム塩の例は、ジフェニル-4-

チオフェノキシフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートである。芳香族アイオドニウム塩の例は、(4-ペンタデシルオキシフェニル)フェニルアイオドニウムヘキサフルオロアンチモネートである。

【0101】

次に重合体(7)の精製方法について説明する。この重合体の単離・精製は、未反応の付加重合性単量体を効率よく除去することによってなされる。種々の方法があるが、再沈殿操作による精製法が好ましい。この精製法は次のように行われる。まず、重合体(7)および未反応の単量体を含む重合反応液に、重合体(7)は溶解しないけれども未反応の単量体は溶解するような溶剤、いわゆる沈殿剤をこの溶液に加えて重合体(7)のみを沈殿させる。沈殿剤の好ましい使用量は、前記の重合反応液の重量に基づいて20～50倍である。

【0102】

好ましい沈殿剤は、重合時に用いる溶剤と相溶し、重合体(7)を全く溶解せず、未反応の単量体のみを溶解し、沸点も比較的低い溶剤である。好ましい沈殿剤の例は低級アルコール類および脂肪族炭化水素である。特に好ましい沈殿剤はメタノールおよびヘキサンである。そして、未反応単量体の除去効率をさらにあげるためには、再沈殿操作の繰り返し回数を多くすればよい。この方法により、重合体(7)のみを貧溶剤中で析出させることが可能であり、濾過操作によって容易に未反応単量体と重合体とを分離することができる。

【0103】

上記の方法により単離した重合体(7)には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性などの問題が生ずることがある。従って、重合反応終了時にこの触媒残渣を除去する必要がある。触媒残渣は、活性炭などを用いる吸着処理により除去することができる。活性炭以外の吸着剤の例は、イオン交換樹脂(酸性、塩基性またはキレート形)、および無機系吸着剤である。無機系吸着剤は、固体酸、固体塩基、または中性の性格を有する。そしてこれは、多孔質構造の粒子であるため、非常に高い吸着能を有する。低温から高温までの広い温度範囲で使用可能であることも、無機系吸着剤の特徴の1つである。

【0 1 0 4】

無機系吸着剤の例は、二酸化ケイ素、酸化マグネシウム、シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート、活性アルミナ、酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤、ゼオライト (zeolite) 系吸着剤、ドーソナイト (dawsonite) 類化合物、およびハイドロタルサイト (hydrotalcite) 類化合物である。ゼオライトには天然産と合成品があるが、いずれでもよい。二酸化ケイ素には結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類があるけれども、本発明においては、種類に関係なく、粉体状の二酸化ケイ素が使用可能である。天然アルミニウムシリケートの例は、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土などである。合成アルミニウムシリケートは、比表面積も大きく吸着能力が高いハイドロタルサイト類化合物は、アルミニウム・マグネシウム水酸化物の含水炭酸塩である。

【0 1 0 5】

酸性吸着剤および塩基性吸着剤は、活性炭と併用されることが好ましい。酸性吸着剤の例は、酸性白土、活性白土、アルミニウムシリケートなどである。塩基性吸着剤の例は、活性アルミナ、前記のゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物などである。これらの吸着剤は単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもかまわない。そして、原子移動ラジカル重合により製造される重合体 (7) は、活性アルミナと接触させることにより精製することができる。活性アルミナは、アルドリッチ社などからの市販品を用いることができる。活性アルミナをこれ以外の吸着剤と併用して吸着処理を行う場合は、吸着剤を混合して接触させることもできるが、それぞれ別々の工程で接触させてもよい。吸着剤と接触させる際は反応液そのままでよく、反応液を溶剤で希釈しても構わない。希釈溶剤は、重合体の貧溶剤でないことのみを条件として、一般的な溶剤から選択されてよい。吸着剤処理の温度については特に制限はない。一般的には、0℃～200℃で処理すればよい。好ましい温度範囲は室温～180℃である。そして吸着剤の使用量は、重合体 (7) の重量に基づいて、0.1～500 重量%の範囲である。経済性と操作面を考慮すると、好ましい範囲は0.5～10 重量%である。

【0 1 0 6】

吸着剤と重合体溶液の固液接触には、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式の方法が利用できる。この他に、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式などの連続式の方法も利用できる。さらに必要に応じて、攪拌による混合分散操作に、容器の振とうまたは超音波の利用などの、分散効率を向上させる操作を組み合わせることができる。重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて水洗処理を行い、精製された重合体溶液を得る。吸着剤による処理は、最終生成物である重合体(7)に対して行えばよいが、この重合体を製造するための中間生成物に対して行ってもよい。例えば、原子移動ラジカル重合により得られるブロック共重合体の各重合段階において、この重合体を単離し、吸着処理を行なうことも可能である。吸着剤による処理を行った重合体(7)は、貧溶剤中で析出させたり、溶剤などの揮発成分を減圧下で溜去することにより分離してもよい。

【0107】

生成した重合体(7)の分子量および分子量分布の解析方法について説明する。通常、付加重合体の分子量は、ポリスチレンやポリ(メチル メタアクリレート)のような直鎖状のポリマーを標準試料とした校正曲線を用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定することができる。しかしながら、重合体(7)はシルセスキオキサンを起点にしたビニル系単量体の重合体、すなわち分岐型の高分子化合物に属する。そのため、重合体(7)の構造のままでは、その分子量を求めるに当たって、ポリスチレンやポリ(メチル メタアクリレート)のような直鎖状の重合体を標準試料とした校正曲線を用いることは分子量解析の精度上、問題点を有すると考えられる。しかし、重合体(7)は末端部分がシルセスキオキサンであるため、酸性条件下または塩基性条件下で、容易に分解することができる。すなわち、シルセスキオキサンから付加重合体を切り離した後に、その分子量を測定することによって、重合体部分の分子量解析の精度をさらに向上させることができる。酸性条件下で重合体(7)を分解する場合には、フッ化水素酸を用いることが好ましい。塩基性条件下で重合体(7)を分解する場合には、水酸化カリウムを用いることが好ましい。重合体(7)の分解

は、均一系および不均一系のどちらでも行うことができる。例えば、重合体（7）を溶解できる有機溶剤（テトラヒドロフラン、アセトニトリルなど）とフッ化水素酸との均一混合系で、重合体（7）のシルセスキオキサン部分を切り離すことができる。トルエンとフッ化水素酸との不均一混合系においても、シルセスキオキサン部分の分解を行うことが可能である。この際には、相間移動触媒の併用が好ましい。相間移動触媒の例は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルアンモニウムクロライド、ジオクチルメチルアンモニウムクロライド、トリエチルアミン、ジメチルアニリンなどである。水酸化カリウムを用いる場合は、テトラヒドロフラン、エタノールおよび水の混合溶剤中で分解をすることも可能である。

【0108】

これらの方法により切り離した付加重合体についてGPCにより測定すれば、重合体（7）における付加重合体部分の分子量、いわゆるグラフト鎖の分子量を求めることができる。粘度とGPCデータから得られる普遍校正曲線を用いることにより、重合体（7）そのものの分子量を求めることも可能である。重合体（7）の絶対分子量は、末端基定量法、膜浸透圧法、超遠心法、光散乱法などによっても求めることができる。

【0109】

重合体（7）のグラフト鎖の好ましい分子量は、ポリ（メチル メタアクリレート）換算で、数平均分子量が500～1,000,000の範囲である。さらに好ましい範囲は1000～100,000である。ただ、この範囲の上限値および下限値に特別な意味があるわけではない。そして分子量分布は、分散度（ M_w/M_n ）で1.01～2.0の範囲であることが好ましい。

【0110】

グラフト鎖の分子量は、ビニル系単量体と開始基である α -ハロエステル基との割合により調整することができる。すなわち、ビニル系単量体/ α -ハロエステル基のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、重合体（7）のグラフト鎖の理論分子量を予測することができる。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体} / \alpha\text{-ハロエステル基のモル比}) + MW_I$$

この計算式において、 M_n は理論数平均分子量、 MW_M はビニル系単量体の分子量、 MW_I は α -ハロエステル基の分子量である。前記の数平均分子量範囲を有する重合体を得ようとする場合には、ビニル系単量体/ α -ハロエステル基のモル比を、およそ2/1～およそ40000/1、好ましくはおよそ10/1～およそ5000/1の範囲から選択できる。またこの数平均分子量は、重合時間を変化させることによって調整することもできる。

【0111】

またビニル系単量体/化合物(6)のモル比および単量体の消費率から、次の計算式を用いて、化合物(7)そのものの理論分子量を予測することも出来る。

$$M_n = (\text{単量体の消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体} / \text{化合物(6)のモル比}) + MW_I$$

この計算式において、 M_n は理論数平均分子量、 MW_M はビニル系単量体の分子量、 MW_I は化合物(6)の分子量、モル比は化合物(6)に対する付加重合性単量体のモル倍率である。

【0112】

単量体の消費率(以下、「転化率」と称することがある。)を求める方法としては、GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 、ガスクロマトグラフィーのいずれ方法も採用することができる。

【0113】

【実施例】

実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。実施例における化学構造式において、Phはフェニルであり、Meはメチルであり、TMSは $-\text{SiMe}_3$ である。そして、実施例における分子量のデータは、すべてGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法)によって求めたポリスチレン換算値である。 M_n は数平均分子量であり、 M_w は重量平均分子量である。以下に、GPCの測定条件を示す。

装置: 日本分光株式会社製、JASCO GULLIVER 1500 (インテリジェント示差屈

折率計 RI-1530)

溶剤: テトラヒドロフラン

流速: 1 ml/min

カラム温度: 40℃

使用カラム: 東ソー株式会社製、TSKguardcolumn HXL-L (GUARDCOLUMN)

+TSKgel G1000HxL (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 1,000)

+TSKgel G2000HxL (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 10,000)

較正曲線用標準試料: Polymer Laboratories社製、Polymer Standards (PL), Polystyrene

なお、実施例 8 ~ 25 においては、昭和電工株式会社製、Shodex KF-G (GUARDCOLUMN) + Shodex KF-804L (排除限界分子量 (ポリスチレン) : 400,000) × 2 本を用いて測定し、較正曲線用標準試料は、昭和電工株式会社製、ポリ (メチルメタアクリレート) ; Shodex STANDARD M-75を用いた。他の条件は上記と同じである。

【0114】

実施例 1

<化合物 (A-1) : ナトリウムが結合したフェニルシルセスキオキサン誘導体の合成>

環流冷却器、温度計、滴下漏斗を取り付けた内容積 2 リットルのセパラブル 4 つ口フラスコに、氷水 (640.7 g) およびトルエン (200 g) を仕込み、攪拌しながらフラスコ内を 0℃ に冷却した。これに、フェニルトリクロロシラン (211.5 g) と、モレキュラシーブスで 1 昼夜乾燥したトルエン (130 g) との混合溶液を、フラスコ内の温度が 2℃ を超えないように、1 時間で滴下した後、さらに室温で 30 分間攪拌した。得られた反応液を純水で水洗し、減圧下に加熱することにより低沸点成分を留去して、固体状の化合物 (120.7 g) を得た。この化合物の GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量は、約 3100 であった。これを化合物 (A) とする。

【0115】

環流冷却器および温度計を取り付けた 500 ml - 4 つ口フラスコに、化合物

(A) (12.9 g)、モレキュラシーブスで1昼夜乾燥したテトラヒドロフラン (250 ml)、および水酸化ナトリウム (4.0 g) を仕込んだ。この混合液をマグネチックスターラーで攪拌しながら加熱して、67℃で環流状態とした。加熱還流下で約4時間経過後、微粉の析出により溶液が白濁し始め、そのまま更に1時間環流を続けて反応を終了させた。析出した粉末状固体を濾過により分離した後、テトラヒドロフランで洗浄し、真空乾燥して10.1 gの化合物 (A-1) を得た。

【0116】

実施例 2

<化合物 (A-1) へのトリメチルシリル基の導入>

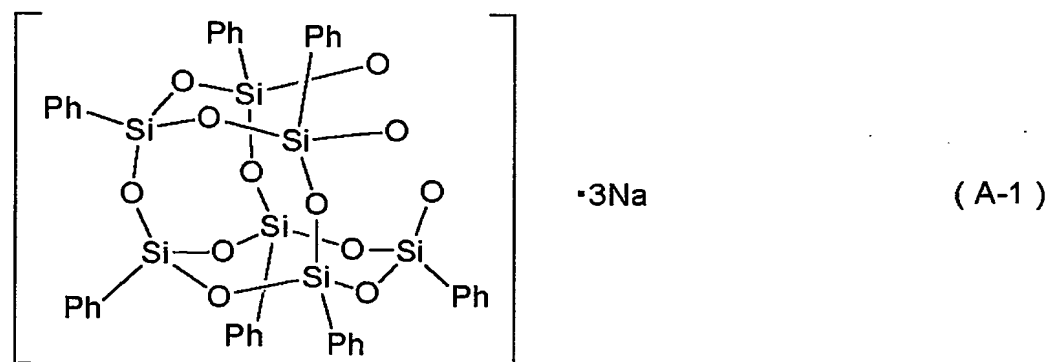
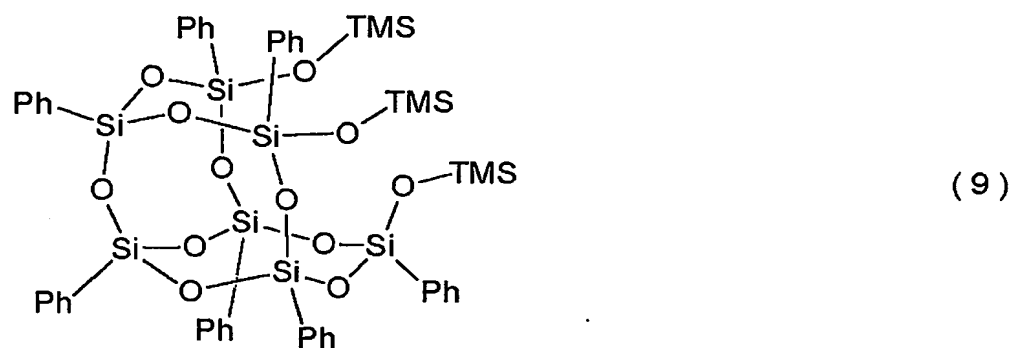
環流冷却器を取り付けた200 mlの4つ口フラスコに、化合物 (A-1) (2.0 g)、トルエン (100 g)、トリエチルアミン (1.7 g)、およびトリメチルクロロシラン (1.4 g) を投入し、マグネチックスターラーにより室温で2時間攪拌した。反応終了後、純水で洗浄し、真空乾燥してトリメチルシリル基が導入された化合物 (2.1 g) を得た。これを化合物 (A-T) とする。

【0117】

化合物 (A-T) について、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR、質量分析およびIR分析により構造解析を行った。 ^1H -NMRチャート、および ^{13}C -NMRチャートから、フェニル基とトリメチルシリル基が7:3の積分比で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRから、トリメチルシリル基に由来する11.547 ppm、フェニル基を有するT構造に由来する-77.574 ppm、-78.137 ppm、-78.424 ppm (いずれもテトラメチルシランを基準) のピークが1:3:3の比で3種類存在することが確認された。質量分析スペクトルの測定結果から、絶対分子量は式(9)の化学構造式の理論分子量と一致した。IR分析スペクトルの測定結果から、 1430 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} に $\text{Si}-\text{Ph}$ の変角振動、 $1960\text{ cm}^{-1}\sim 1760\text{ cm}^{-1}$ に置換ベンゼン環の倍振動、 $1200\text{ cm}^{-1}\sim 950\text{ cm}^{-1}$ に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の伸縮振動、 1250 cm^{-1} に $\text{Si}-\text{CH}_3$ の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、化合物 (A-T) が式(9)

で示される構造であることを支持している。従って、化合物 (A-1) は式 (A-1) で示される構造を有する化合物である。なお、T構造は1個のケイ素原子に3個の酸素原子が結合している部分構造、即ち $-Si(O-)_3$ を示す用語である。

【0118】



【0119】

実施例 3

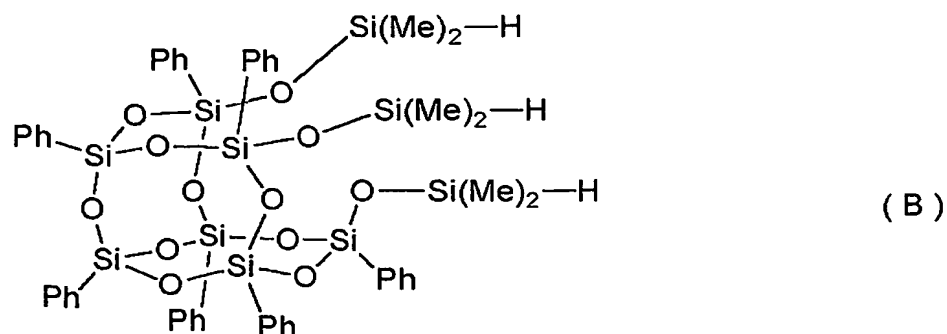
<化合物 (B) : ヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物の合成>

滴下漏斗、温度計を取り付けた内容積 50 ミリリットルの 3 つ口フラスコに、攪拌子、実施例 1 で得られた化合物 (A-1) (15.0 g)、テトラヒドロフラン (85 g) 仕込み乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら、ジメチルクロロシラン (12.8 g) を滴下漏斗から約 10 分間で滴下した。このとき、内容物が 40℃ を越えないように滴下速度を調整した。滴下終了後、室温で 3 時間攪拌を継続し反応を完結させた。次いで、純水 30 g を内容

物が40℃を越えないように注意しながら投入し、塩化ナトリウム、未反応のジメチルクロシランを加水分解した。このようにして得られた反応混合物を分液漏斗に移し有機相と水相とに分離した。得られた有機相を飽和食塩水により洗浄した後、中性になるまで水洗を繰り返した。得られた有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮して、13.9 gの白色固体を得た。

【0120】

得られた白色固体の構造を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMRおよびIR分析により解析した。GPCチャートから、白色固体が単分散性であり、その分子量がポリスチレン換算で重量平均分子量1000であることが確認された。 ^1H -NMRチャートから、フェニル基とメチル基が15:6の積分比で、ヒドロシリル基とメチル基が1:6の積分比で存在することが確認された。 ^{29}Si -NMRチャートから、フェニル基を有したT構造に由来するピークが-77.3, -77.6, -78.2 ppmに1:3:3の積分比で3種類、ジメチルシリル基に由来するピークが-2.8 ppmに1本の計4本存在することが確認された。さらにKBr錠剤法により測定したIRスペクトルから、得られた白色固体のスペクトルは、1430, 1590 cm^{-1} にSi-Phの変角振動、1960~1760 cm^{-1} に置換ベンゼン環の倍振動、2139 cm^{-1} にSi-Hの伸縮振動の振動にそれぞれ帰属される吸収が確認された。これらの結果は、化合物(A-1)とジメチルクロシランとの反応により得られた化合物が式(B)で表される構造を有することを示唆している。



【0121】

実施例 4

<化合物 (C) : ヒドロキシエトキシプロピル基含有有機ケイ素化合物の合成>
還流冷却器、滴下漏斗、温度計および攪拌子を備えた 200 ml 四つ口フラスコに、実施例 3 で得られた化合物 (B) (50.0 g)、エチレングリコールモノアリルエーテル (27.7 g) およびトルエン (77.7 g) を導入し、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーにて攪拌しながら、マイクロシリンジを用い、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体/キシレン溶液 (白金含有量: 3.0 重量%、 $14 \mu\text{l}$) を室温にて添加した。反応は発熱を伴いながら進行し、3 時間攪拌に付した。その後、反応液の一部を採取し赤外吸収スペクトル解析を行った結果、Si-H に帰属されるピーク ($2,130 \text{ cm}^{-1}$) の消失を確認したため、この時間を反応終点とした。得られた反応混合物をロータリーエバポレータにて減圧濃縮した。得られた残渣にメタノール (176 g) を加え、次いで粉末活性炭 (和光純薬工業社製、0.58 g) を加え、室温にて 2 時間攪拌させた。このメタノール溶液を濾過し、得られた溶液を減圧濃縮し、白色固体 (63.0 g、収率: 99.1%) を得た。

【0122】

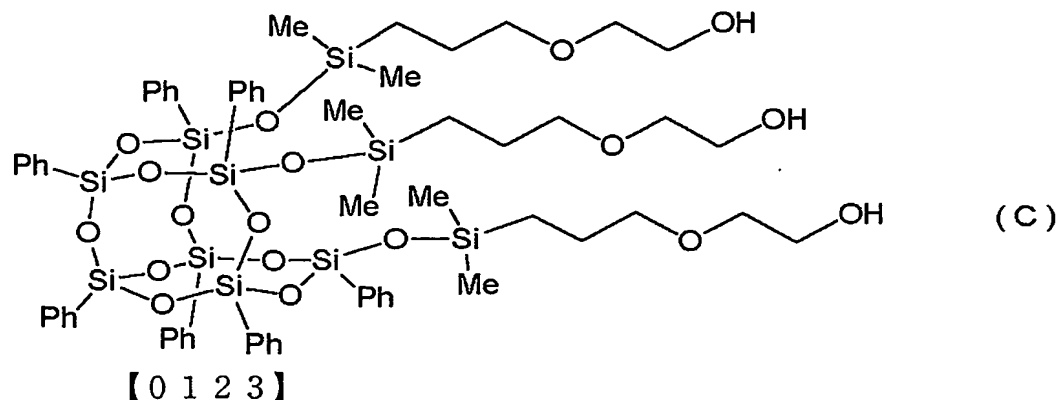
上記の白色固体の GPC 純度は、97.1% であり、下記に示す IR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR および ^{29}Si NMR の結果から、この化合物が式 (C) で示される構造を有することが分かった。

IR (KBr 法) : $\nu = 3,450$ (-OH), 1430 (Si-Ph), $1135 \sim 1090$ (Si-Ph), $1090 \sim 1000$ (Si-O-Si) cm^{-1} .

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta = 0.0 \text{ ppm}$): 7.55~7.08 (m, 35H, Ph-Si), 3.65 (t, 6H, $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$), 3.45 (t, 6H, $-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$), 3.40 (t, 6H, $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$), 2.76 (t, 3H, -OH), 1.67 (tt, 6H, $-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$), 0.67 (t, 6H, Si- $[\text{CH}_2]-$), 0.27 (s, 18H, $-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta = 0.0 \text{ ppm}$): 133.8~127.4 (Ph-Si), 73.7 ($-\text{[CH}_2\text{]}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-$), 71.6 ($-\text{C}_3\text{H}_6-\text{O}-\text{[CH}_2\text{]}-$), 61.5 ($-\text{[CH}_2\text{]}-\text{OH}$), 23.0 ($-\text{CH}_2-\text{[CH}_2\text{]}-\text{CH}_2-$), 13.7 (Si- $[\text{CH}_2]-$), -0.27 ($-\text{OSi}[(\text{CH}_3)_2]-$).

^{29}Si NMR (79MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 12.05 ($-\text{O}[\text{Si}](\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$),
-77.42, -77.69, -78.06 ($\text{Ph-SiO}_{1.5}$).



実施例 5

<化合物 (D) : 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシエトキシプロピル基含有有機ケイ素化合物の合成>

アルゴン雰囲気下、100ml-なす型フラスコに、実施例4で得られた化合物 (C) (3.0 g)、モレキュラーシーブス (4A) により乾燥したトリエチルアミン (0.96 g) および乾燥メチレンクロライド (35 ml) を仕込んだ。マグネチックスターラーを用い、室温で攪拌しながら化合物 C を溶解させた後、溶液をドライアイス-メタノール浴を用いて冷却し、液温を -78°C に保持した。次いで、この溶液に2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイド (2.17 g、化合物 C に対して 4.5 当量) を速やかに加え、 -78°C にて1時間攪拌した後、室温下で更に2時間攪拌した。反応終了後、トリエチルアミン-臭酸塩を濾過により除去した。得られた反応液にメチレンクロライド (100 ml) を加え、水 (300 ml) による1回の洗浄、炭酸水素ナトリウム水溶液 (1%、300 ml) による2回の洗浄、および水 (300 ml) による2回の洗浄を順次行ってから、無水硫酸マグネシウム (5 g) にて乾燥した。その後、ロータリーエバポレータを用い、室温下でこの溶液を濃縮して液量を約 5 ml とした。この濃縮液 (5 ml) にメタノール (50 ml) を加えて、粘ちょう性液体成分を相分離させた。その後、 -35°C の冷凍庫に静置して、粘ちょう性液体成分の相分離を十分に行わせた後、デカンテーションによってこの成分を取得した。得

られた粘ちょう性液体成分にメチレンクロライド (5 ml) を加えて再溶解させ、これにメタノール (50 ml) を加えることにより、未反応の 2-ブromo-2-メチルプロパノイルブロマイドを抽出除去した。得られた粘ちょう性液体成分に、多量のメチレンクロライドを加え、メチレンクロライド可溶部分を回収した。得られたメチレンクロライド可溶部分を減圧濃縮 (40℃、6時間) して、透明な粘ちょう性液体である化合物 (D) を得た (1.087 g、収率: 27.8%)。

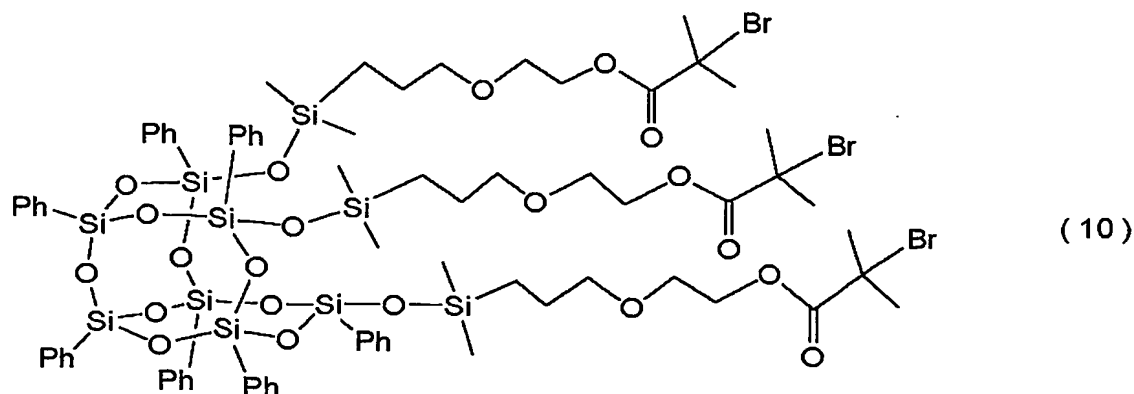
【0124】

化合物 (D) の GPC 純度は、99.1% であり、下記に示す ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR および ^{29}Si -NMR の結果から、化合物 (D) が式 (10) で示される構造を有することがわかった。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 7.55~7.09 (m, 35H, Ph-Si), 4.25 (t, 6H, $-\text{[CH}_2\text{]-O-(C=O)-}$), 3.57 (t, 6H, $-\text{[CH}_2\text{]-O-C}_2\text{H}_4\text{-}$), 3.35 (t, 6H, $-\text{C}_3\text{H}_6\text{-O-[CH}_2\text{]-}$), 1.91 (s, 18H, $-\text{C(Br)[(CH}_3\text{)}_2\text{]}$), 1.61 (tt, 6H, $-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{]-CH}_2\text{-}$), 0.62 (t, 6H, $\text{Si-[CH}_2\text{]-}$), 0.27 (s, 18H, $-\text{OSi[(CH}_3\text{)}_2\text{]-}$).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 171.5 (C=O), 133.8~127.4 (Ph-Si), 73.7 ($-\text{[CH}_2\text{]-O-C}_2\text{H}_4\text{-}$), 67.7 ($-\text{C}_3\text{H}_6\text{-O-[CH}_2\text{]-}$), 64.9 ($-\text{[CH}_2\text{]-O-(C=O)-}$), 55.4 ($-\text{C(Br)(CH}_3\text{)}_2\text{}$), 30.5 ($-\text{C(Br)[(CH}_3\text{)}_2\text{]}$), 23.0 ($-\text{CH}_2\text{-[CH}_2\text{]-CH}_2\text{-}$), 13.6 ($\text{Si-[CH}_2\text{]-}$), -0.30 ($-\text{OSi[(CH}_3\text{)}_2\text{]-}$).

^{29}Si NMR (79MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 11.98 ($-\text{O[Si](CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{-}$), -77.50, -77.84, -78.15 (Ph-SiO_{1.5}).



【0125】

実施例 6

＜化合物 (E) : ヒドロキシブチル基含有有機ケイ素化合物の合成＞

還流冷却器、滴下漏斗、温度計および攪拌子を備えた 200 ml - 四つ口フラスコに、実施例 3 で得られた化合物 (B) (16.6 g)、3-ブテン-1-オール (4.9 g) およびトルエン (21.5 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーにて攪拌しながら、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体/キシレン溶液 (白金含有量: 3.0 wt.-%、15 μ l) を、マイクロシリンジを用いて室温にて添加した。反応は発熱を伴いながら進行した。3 時間攪拌を続けた後反応液の一部を採取し、赤外吸収スペクトル解析を行ったところ、Si-H に帰属されるピーク (2, 130 cm^{-1}) の消失が確認されなかった。さらに白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体/キシレン溶液を追加 (45 μ l) し、3 時間攪拌した。そして、赤外吸収スペクトル解析を行った結果、Si-H に帰属されるピーク (2, 130 cm^{-1}) の消失が確認されたため、この時間を反応終点とした。得られた反応混合物をロータリーエバポレータにて減圧濃縮し、茶褐色の固体 (化合物 (E)、19.5 g、収率: 98.5%) を得た。

【0126】

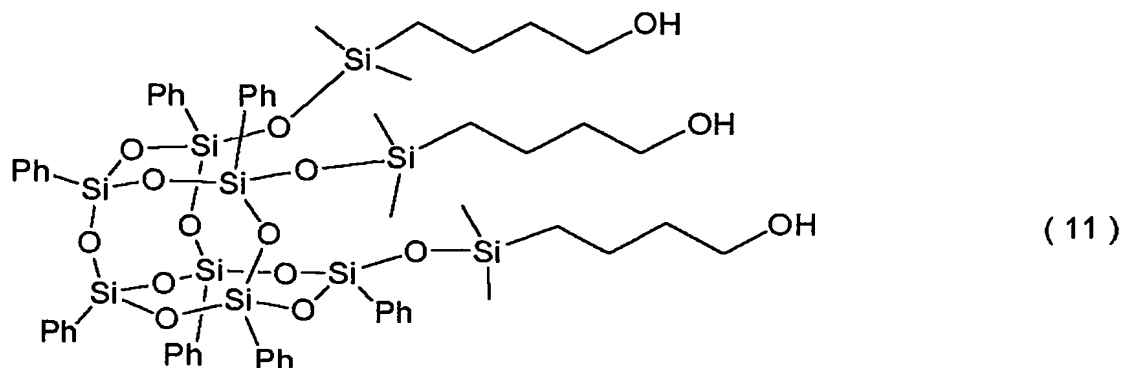
得られた化合物 (E) の GPC 純度は、94.6% であり、下記に示す ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR および ^{29}Si NMR の結果から、化合物 (E) が式 (11) で示される構造を有することが分かった。

^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 7.62~7.08 (m, 35H, Ph-Si), 4.38 (t, 3H, -OH), 3.40 (td, 6H, -[CH₂]-OH), 1.53 (tt, 6H, -[CH₂]-CH₂-OH), 1.37 (tt, 6H, Si-CH₂-[CH₂]-), 0.72 (tt, 6H, Si-[CH₂]-), 0.27 (s, 18H, -OSi[(CH₃)₂]-).

^{13}C NMR (100MHz, DMSO- d_6 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 133.2~127.7 (Ph-Si), 60.3 (-[CH₂]-OH), 36.1 (-[CH₂]-CH₂-OH), 19.0 (Si-CH₂-[CH₂]-), 17.3 (Si-[CH₂]-), -0.19 (-OSi[(CH₃)₂]-).

^{29}Si NMR (79MHz, DMSO- d_6 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 12.57 (-O[Si](CH₃)₂CH₂-

), -77.02, -77.64, -78.91 (Ph-SiO_{1.5}).



【0127】

実施例 7

＜化合物 (F) : 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルオキシブチル基含有有機ケイ素化合物の合成＞

アルゴン雰囲気下、100ml-なす型フラスコに、実施例6で得られた化合物 (E) (1.5 g)、モレキュラーシーブス (4A) により乾燥したトリエチルアミン (0.52 g) および乾燥メチレンクロライド (13.5 g) を仕込んだ。マグネチックスターラーを用い、室温で攪拌しながら化合物 E を溶解させた後、溶液をドライアイス-メタノール浴を用いて冷却し、液温を-78℃に保持した。次いで、この溶液に2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイド (1.17 g、化合物 C に対して4.2当量) を速やかに加え、-78℃にて1時間攪拌した後、室温下で更に2時間攪拌した。反応終了後、トリエチルアミン-臭酸塩を濾過により除去した。得られた反応液にメチレンクロライド (50 ml) を加え、水 (150 ml) による1回の洗浄、炭酸水素ナトリウム水溶液 (1%、150 ml) による2回の洗浄、および水 (150 ml) による2回の洗浄を順次行ってから、無水硫酸マグネシウム (2.5 g) にて乾燥した。その後、ロータリーエバポレータを用い、室温下でこの溶液を濃縮して液量を約2.5 ml とした。この濃縮液 (2.5 ml) にメタノール (25 ml) を加えて、粘ちょう性液体成分を相分離させた。その後、-35℃の冷凍庫に静置し、粘ちょう性液体成分の相分離を十分に行わせた後、デカンテーションによってこの成分を取

得した。得られた粘ちょう性液体成分にメチレンクロライド (2.5 ml) を加えて再溶解させ、これにメタノール (25 ml) を加えることにより、未反応の 2-ブロモ-2-メチルプロパノイルブロマイドを抽出除去した。得られた粘ちょう性液体成分に、多量のメチレンクロライドを加え、メチレンクロライド可溶部分を回収した。得られたメチレンクロライド可溶部分を減圧濃縮 (40℃、6 時間) して、透明な粘ちょう性液体である化合物 (F) を得た (0.37 g、収率: 18.4%)。

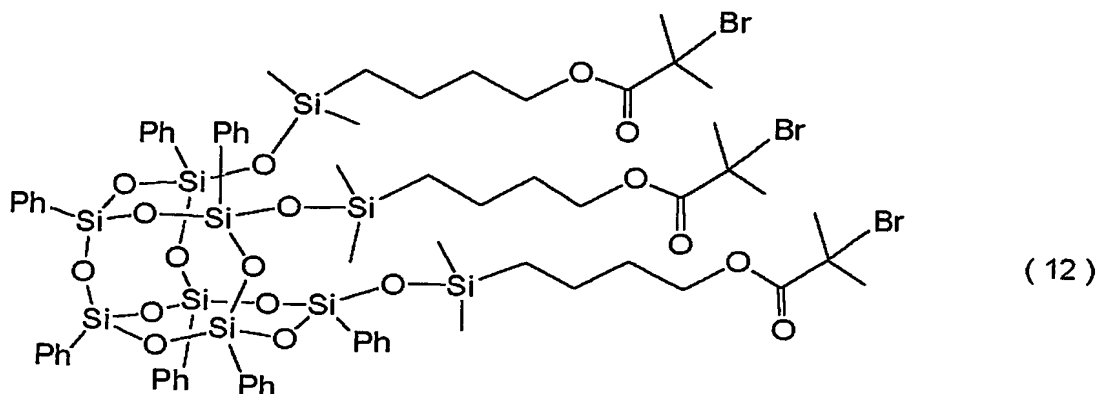
【0128】

化合物 (F) の GPC 純度は、99.4% であり、下記に示す ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR および ^{29}Si -NMR の結果から、化合物 (F) が式 (12) で示される構造を有することがわかった。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 7.58~7.10 (m, 35H, Ph-Si), 4.06 (t, 6H, $-\text{[CH}_2\text{]-O-(C=O)-}$), 1.88 (s, 18H, $-\text{C(Br)[(CH}_3\text{)}_2\text{]}$), 1.63 (tt, 6H, $-\text{[CH}_2\text{]-CH}_2\text{-O-}$), 1.40 (tt, 6H, $\text{Si-CH}_2\text{-[CH}_2\text{]-}$), 0.65 (t, 6H, $\text{Si-[CH}_2\text{]-}$), 0.26 (s, 18H, $-\text{OSi[(CH}_3\text{)}_2\text{]-}$).

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 171.9 (C=O), 134.1~127.8 (Ph-Si), 65.8 ($-\text{[CH}_2\text{]-O-}$), 56.1 ($-\text{[C](Br)(CH}_3\text{)}_2\text{}$), 31.9 ($-\text{[CH}_2\text{]-CH}_2\text{-O-}$), 30.9 ($-\text{C(Br)[(CH}_3\text{)}_2\text{]}$), 19.5 ($\text{Si-CH}_2\text{-[CH}_2\text{]-}$), 17.6 ($\text{Si-[CH}_2\text{]-}$), 0.40 ($-\text{OSi[(CH}_3\text{)}_2\text{]-}$).

^{29}Si NMR (79MHz, CDCl_3 , TMS 標準: $\delta=0.0$ ppm): 12.53 ($-\text{O[Si](CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{-}$), -76.59, -76.91, -77.24 (Ph-SiO_{1.5}).



【0129】

実施例 8

＜重合用溶液の調製＞

紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに化合物 (F) / メタクリル酸メチル / L-(-)-スパルテイン / アニソール溶液を加え、液体窒素を用いて速やかに冷却した。その後、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 (圧力: 1.0 Pa) を 3 回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物 (F)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 900 : 3 : 6 とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が 50 wt % となる量とした。

【0130】

＜重合＞

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体 (1a) の褐色で粘りような溶液を得た。このとき、重合温度は 70℃ であり、重合時間は 1.0 時間であった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体 (1a) の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、¹H-NMR 測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。得られた重合体をヘキサンによる再沈殿精製により回収し、この重合体のテトラヒドロフラン溶液 (1 wt. %) を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行った。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥 (80℃、6 時間) した。この重合反応系におけるモノマー転化率およびモノマー転化率より誘導される重合体 (1a) の理論数平均分子量、GPC 測定により実測された数平均分子量および分子量分布の解析結果は、表 10 に示す通りであった。

【0131】

実施例 9 ~ 12

重合時間を表10に示すように変更した以外は、実施例8と同様にして重合を行い、重合体(1b)～重合体(1e)のそれぞれの褐色で粘ちような溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例8の場合と同様にして精製し、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子量分布を求め、結果を表10-1に示した。

【0132】

<表10>

実施例	重合物	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
8	1a	1.0	18.8	18,700	15,800	1.17
9	1b	2.0	44.9	42,200	45,200	1.15
10	1c	3.0	50.0	46,700	52,400	1.17
11	1d	4.0	60.2	56,000	64,000	1.18
12	1e	5.0	72.4	66,900	68,300	1.18

【0133】

実施例13

<重合用溶液の調製>

紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに実施例5で得られた化合物(D)/メタクリル酸メチル/L-(-)-スパルテイン/アニソール溶液を加え、液体窒素を用いて速やかに冷却した。その後、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気(圧力: 1.0 Pa)を3回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物(D)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅およびL-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で1:900:3:6とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が50wt%となる量とした。

【0134】

<重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体(2a)の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は70℃であり

、重合時間は0.5時間であった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体(2a)の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、 ^1H -NMR測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。得られた重合体をヘキサンによる再沈殿精製により回収し、この重合体のテトラヒドロフラン溶液(1wt.%)を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行った。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥(80℃、6時間)した。この重合反応系におけるモノマー転化率およびモノマー転化率より誘導される重合体(2a)の理論数平均分子量、GPC測定により実測された数平均分子量および分子量分布の解析結果は、表11-1に示す通りであった。

【0135】

<グラフト鎖の理論分子量解析>

なおグラフト鎖の理論分子量は、重合の開始末端であるエステル結合がフッ化水素酸処理による加水分解によって切断され、重合の停止末端がすべてBrとなっていると仮定し、下記式により計算した結果は、表11-2に示す通りであった。

<計算式>

グラフト鎖の理論 $M_n = (\text{単量体消費率 (モル\%) / 100}) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体} / \alpha\text{-ブromoエステル基のモル比}) + MW_I$

<計算に用いたパラメータ>

$MW_M = 100$ (メタクリル酸メチル)

ビニル系単量体 / α -ブromoエステル基のモル比 = 300

$MW_I = 167.01$ ($\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$)

【0136】

<グラフト鎖の分子量測定>

フッ化水素酸(0.17ml)とアセトニトリル(0.83ml)の混合溶液を調製した。攪拌子を導入したポリプロピレン製マイクロチューブ(1.5ml)内において、この混合溶液に重合体(2a)(10mg)を溶解させ、マグネ

ティックスターラーを備えたインキュベータ内において40℃、24時間撹拌した。その後、減圧乾燥器にて80℃、3時間乾燥して、重合物を回収した。回収した重合物のGPC測定を行った結果は、表11-2に示す通りであった。

【0137】

実施例14～18

重合時間を表11-1に示すように変更した以外は、実施例13と同様にして重合を行い、重合体(2b)～重合体(2f)のそれぞれの褐色で粘ちょうな溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例13の場合と同様にして精製を行い、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子量分布を求め、結果を表11-1に示した。グラフト鎖の理論数平均分子量計算、重合体のフッ化水素酸処理、GPC測定によるグラフト鎖の数平均分子量および分子量分布解析についても実施例13の場合と同様にして行い、その結果を表11-2に示した。

【0138】

<表11-1>

実施例	重合物	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
13	2a	0.5	25.2	24,500	21,500	1.14
14	2b	1.0	38.4	36,400	36,300	1.14
15	2c	1.5	43.8	41,300	39,900	1.14
16	2d	3.0	53.4	49,900	50,600	1.14
17	2e	4.0	60.9	56,700	54,400	1.15
18	2f	5.0	75.5	69,800	70,000	1.16

【0139】

<表11-2> (グラフト鎖に関するデータ)

実施例	重合物	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
13	2a	7,700	8,600	1.13
14	2b	11,700	12,600	1.15
15	2c	13,300	14,200	1.14
16	2d	16,200	17,000	1.20
17	2e	18,400	19,900	1.19
18	2f	22,800	24,900	1.14

【0140】

実施例 19

<重合用溶液の調製>

紫外線がカットされたドラフト内において、耐熱ガラス製アンプルに臭化第一銅を導入し、さらに化合物 (D) / メタクリル酸メチル / L-(-)-スパルテイン / アニソール溶液を加え、液体窒素を用いて速やかに冷却した。その後、油回転ポンプが装着された真空装置にて凍結真空脱気 (圧力: 1.0 Pa) を3回行ない、真空の状態を保持したまま、ハンドバーナーを用いて速やかにアンプルを封じた。このとき、この重合用溶液における化合物 (D)、メタクリル酸メチル、臭化第一銅および L-(-)-スパルテインの割合を、この順のモル比で 1 : 450 : 3 : 6 とし、アニソールの使用量をメタクリル酸メチルの濃度が 50 wt % となる量とした。

【0141】

<重合>

封管された耐熱ガラス製アンプルを恒温振とう浴中にセットして重合させ、重合体 (3a) の褐色で粘ちような溶液を得た。このとき、重合温度は 70℃ であり、重合時間は 0.25 時間であった。この重合反応系におけるモノマー転化率は、重合体 (3a) の溶液を重水素化クロロホルムにて希釈した後、¹H-NMR 測定を行って、モノマーおよびポリマーのそれぞれにおける置換基のプロトン比の関係から求めた。得られた重合体をヘキサンによる再沈殿精製により回収し、この重合体のテトラヒドロフラン溶液 (1 wt. %) を調製した。これを活性アルミナが充填されたカラムを通過させることによって銅錯体の吸着除去を行っ

た。さらにこの溶液をヘキサンに滴下して重合体を再沈殿させ、これを減圧乾燥（80℃、6時間）した。この重合反応系におけるモノマー転化率およびモノマー転化率より誘導される重合体（3a）の理論数平均分子量、GPC測定により実測された数平均分子量および分子量分布の解析結果は、表12-1に示す通りであった。

【0142】

<グラフト鎖の理論分子量解析>

なおグラフト鎖の理論分子量は、重合の開始末端であるエステル結合がフッ化水素酸処理による加水分解によって切断され、重合の停止末端がすべてBrとなっていると仮定し、下記式により計算した結果は、表12-2に示す通りであった。

<計算式>

グラフト鎖の理論 $M_n = (\text{単量体消費率 (モル\%)} / 100) \times MW_M \times (\text{ビニル系単量体} / \alpha\text{-ブromoエステル基のモル比}) + MW_I$

<計算に用いたパラメータ>

$MW_M = 100$ (メタクリル酸メチル)

ビニル系単量体 / α -ブromoエステル基のモル比 = 150

$MW_I = 167.01$ ($\text{BrC}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$)

【0143】

<グラフト鎖の分子量測定>

フッ化水素酸（0.17ml）とアセトニトリル（0.83ml）の混合溶液を調製した。攪拌子を導入したポリプロピレン製マイクロチューブ（1.5ml）内において、この混合溶液に重合体（3a）（10mg）を溶解させ、マグネティックスターラーを具備したインキュベータ内において40℃、24時間攪拌した。その後、減圧乾燥器にて80℃、3時間乾燥して、重合物を回収した。回収した重合物のGPC測定を行った結果は、表12-2に示す通りであった。

【0144】

実施例20～25

重合時間を表12-1に示すように変更した以外は、実施例19と同様にして

重合を行い、重合体(3b)～重合体(3g)のそれぞれの褐色で粘ちょうな溶液を得た。そして、それぞれの重合体について、実施例19の場合と同様にして精製を行い、モノマー転化率、理論数平均分子量、数平均分子量および分子量分布を求め、結果を表12-1に示した。グラフト鎖の理論数平均分子量計算、重合体のフッ化水素酸処理、GPC測定によるグラフト鎖の数平均分子量および分子量分布解析についても実施例19の場合と同様にして行い、その結果を表12-2に示した。

【0145】

<表12-1>

実施例	重合物	重合時間 (hr)	転化率 (mol-%)	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
19	3a	0.3	24.1	12,700	12,000	1.15
20	3b	0.5	36.3	18,200	16,900	1.15
21	3c	1.0	46.0	22,600	22,700	1.15
22	3d	1.5	59.8	28,800	29,000	1.15
23	3e	2.0	71.5	34,000	33,800	1.17
24	3f	2.5	73.0	34,700	35,700	1.16
25	3g	3.0	81.5	38,500	40,700	1.17

【0146】

<表12-2> (グラフト鎖に関するデータ)

実施例	重合物	Mn 理論値	Mn 実測値	Mw/Mn 実測値
19	3a	3,800	5,200	1.17
20	3b	5,600	6,900	1.16
21	3c	7,100	8,900	1.15
22	3d	9,100	10,100	1.15
23	3e	10,900	11,700	1.15
24	3f	11,100	11,900	1.17
25	3g	12,400	13,100	1.17

【0147】

【発明の効果】

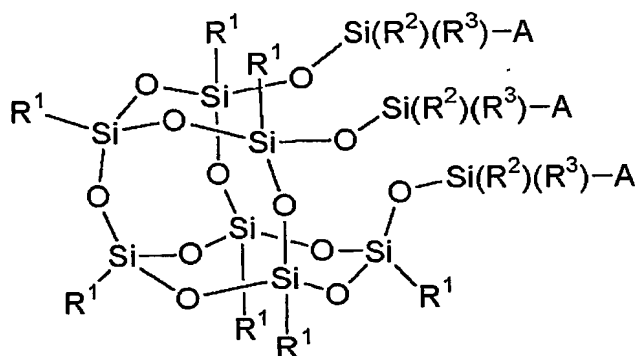
本発明が提供するケイ素化合物は、優れたリビング重合性のラジカル重合開始機能を有するシルセスキオキサン誘導体である。本発明のケイ素化合物は、特にスチレン誘導体および（メタ）アクリル酸誘導体に対して、優れたリビングラジカル重合促進機能を示す。例えば、本発明のケイ素化合物により（メタ）アクリル系単量体の重合を開始させて、本発明のシルセスキオキサン構造の3点を起点に（メタ）アクリル系ポリマーを形成させることが可能である。このようにして得られた末端にシルセスキオキサン構造の有機基を有する重合体については、そのシルセスキオキサン構造の有機基同士の相互作用を積極的に利用することも可能である。これにより構造の明確な有機-無機複合材料が得られるだけでなく、この重合体の分子集合体としての構造を制御することも可能である。そして、本発明のケイ素化合物は、重合開始剤としての機能以外の特性をも更に有する。例えば、 α -ハロエステルが強い求電子性を有するため、本発明のケイ素化合物に求核試薬を反応させることにより、求核試薬に応じた種々のシルセスキオキサン誘導体を合成することが可能である。従って、本発明のケイ素化合物は、有機合成における中間体としても有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 かご型のシルセスキオキサン誘導体を用いた従来の有機-無機複合材料は、かならずしも構造制御された重合体を含んでいない。複合体の分子集合体としての構造も制御されているとは言えない。本発明の目的は、重合性単量体に対して重合開始能を有することを特徴とする新規なケイ素化合物を提供することによって、上記の問題点を解決することである。

【解決手段】 式(1)で示されるケイ素化合物。式(1)において、 R^1 はそれぞれ独立して水素、アルキル、アリールまたはアリールアルキルであり、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立してアルキル、フェニルまたはシクロヘキシルである。そして、Aは α -ハロエステル結合を有する基である。



(1)

【選択図】 なし

特願 2003-129350

出願人履歴情報

識別番号

[000002071]

1. 変更年月日

1990年 8月23日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

氏 名

チッソ株式会社